Die

Elemente der achten Gruppe

des periodischen Systems

Erster Teil

Die Edelgase

Von

Dr. Eugen Rabinowitsch
Berlin

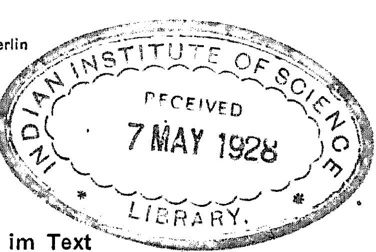
Aus Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie

Vierter Band

Dritte Abteilung, erster Teil

Herausgegeben von

Dr. I. Koppel
a. o. Professor an der Universität zu Berlin



Mit 50 Figuren und 232 Tabellen im Text

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1928

Printed in Germany.

Vorwort.

Mit dem vorliegenden Bande, an dessen ersten Vorbereitungen noch Fr. Auerbach teilgenommen hat, beginnt die letzte Abteilung dieses Handbuches, die die Elemente der achten Gruppe des Periodischen Systems umfaßt. Stärker als bei irgendeinem anderen Element treten bei den Edelgasen gegenüber den „chemischen" die „physikalischen" Eigenschaften in den Vordergrund; sie mußten der Anlage dieses Werkes entsprechend im weitesten Umfange berücksichtigt werden und daraus ergab sich eine eigenartige Anordnung des Stoffes, über die auf den folgenden Seiten ausführlich berichtet wird. Die Behandlung eines in sich geschlossenen Gebietes durch einen Bearbeiter wirkte auch auf die Darstellung, die einheitlicher und zusammenhängender ist als in den früheren Bänden und sich vielfach der Form eines ausführlichen Lehrbuches nähert.

Für die Bearbeitung des Abschnittes „Anwendungen der Edelgase in der Elektrotechnik" sei Herrn Dr. F. Schröter in Berlin verbindlichster Dank ausgesprochen.

Von den zur Vollendung dieses Handbuches noch fehlenden Elementen ist zunächst das Eisen in Angriff genommen worden; wesentliche Teile des Manuskriptes sind fertiggestellt, so daß schon in einigen Monaten mit der Drucklegung begonnen werden kann.

Berlin, im März 1928.

I. Koppel.

Inhalt.

Die Edelgase.

Einteilung des Stoffes.

Bei der zusammenfassenden Darstellung unserer Kenntnisse von den Edelgasen schien sich die Gelegenheit zu bieten, als Grundlage der Systematik die Lehre vom Atombau nutzbar zu machen. Es wurde versucht, die physikalischen Eigenschaften nach dem Mechanismus ihrer Entstehung zu gruppieren, anstatt sie in üblicher — und sonst unumgänglicher — Weise in mechanische, optische, elektrische usw. einzuteilen, und die aus diesen Eigenschaften sich ergebenden Vorstellungen über die Edelgasatome so weit wie möglich zu verfolgen.

Im ersten Hauptteil (S. 3—161) werden Vorkommen, Darstellung, Nachweis und Anwendung der Edelgase besprochen. Es folgen dann im zweiten Abschnitt (S. 162—191) die Kerneigenschaften (Isotopie, Kernbau, Kernumwandlung). Als atomare Eigenschaften sind im dritten Teil (S. 192—337) die Erscheinungen zusammengefaßt, die zum Aufbau der „äußeren Elektronenhülle" des Atomes in unmittelbarer Beziehung stehen. Es sind dies a) Spektrallinien und die dazugehörigen kritischen Spannungen des Atomes, d. h. Eigenschaften, die auf Veränderungen des quantentheoretisch geregelten Zustandes eines isolierten Edelgasatomes beruhen, und die Mannigfaltigkeit dieser Zustände erkennen lassen; b) chemische Eigenschaften, also Erscheinungen, die auf analogen Umbildungen der äußeren Elektronenhülle unter Mitwirkung mehrerer Atome zurückzuführen sind, und c) das Verhalten der Edelgasatome im elektrostatischen und magnetischen Felde sowie ihre allgemeine Wechselwirkung mit elektromagnetischen und korpuskularen Strahlungen. An diesen Abschnitt ist ein kurzer Bericht über die elektrischen Entladungen in Edelgasen angeschlossen.

Alle Erscheinungen, zu deren Verständnis das „strukturlose" Atommodell der kinetischen Molekulartheorie im wesentlichen ausreicht, sind als molekulare Eigenschaften im vierten Hauptteil (S. 338—460) zusammengefaßt worden. Hierher gehören a) Gasdichte und Effusion — also Erscheinungen, die nur von der Masse der Molekeln abhängen; b) Innere Reibung, Diffusion, Wärmeleitung, d. h. Vorgänge, die wesentlich von den Abmessungen der Molekeln bestimmt werden, und c) Zustandseigenschaften, Phasengleichgewichte, Hydratbildung, Löslichkeit und Adsorption, also Eigenschaften, die auf den Wirkungen der molekularen Kräfte zwischen gleichartigen oder verschiedenartigen Molekeln beruhen.

Selbstverständlich kann eine solche Einteilung des Stoffes beim heutigen Stand unserer Kenntnisse nicht in allen Einzelheiten einwandfrei durchgeführt werden. Auch die „molekularen Eigenschaften" müssen letzten Endes im Bau der äußern Elektronenhülle begründet sein; daher ist die Zuordnung mancher Gebiete (etwa der Adsorption) zu den „molekularen" Eigenschaften mit einer gewissen Willkür verbunden. Von der Möglichkeit einer vollständigen Ausmerzung des kinetischen Atommodelles sind wir aber noch weit entfernt.

Bei der weitgehenden Berücksichtigung der physikalischen Vorgänge erschien es in einem Werke, das sich in erster Linie an die Chemiker wendet, zweckmäßig, die behandelten physikalischen Größen kurz zu definieren. Das war besonders in dem Abschnitt über die Spektren erforderlich, dem eine Einleitung über das höchst wichtige, erst in der letzten Zeit entwickelte Gebiet der Deutung der Spektren (S. 192—210) beigegeben wurde.

Um Wiederholungen oder vielfache Verweisungen zu vermeiden, sind alle Edelgase gemeinsam behandelt worden; doch wurde durch starke Unterteilung des Stoffes und zahlreiche Überschriften dafür gesorgt, daß man an Hand des Inhaltsverzeichnisses und des alphabetischen Sachregisters jede Eigenschaft aller Elemente ohne weiteres auffinden kann.

Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit ist vielfach Gebrauch von tabellarischen Zusammenstellungen gemacht worden; viele Angaben aus der Literatur mußten zu diesem Zweck erst umgerechnet werden. Bei jeder Zahl wurden nach Möglichkeit die zahlenmäßigen oder theoretischen Annahmen, die ihrer Berechnung zugrunde liegen, angeführt, um für den Leser die kritische Bewertung zu erleichtern.

Eine gewisse Schwierigkeit boten bei dieser gemeinsamen Behandlung die Emanationen. Da aber eine Vollständigkeit gerade für ihre radioaktiven Eigenschaften nicht angestrebt werden konnte, weil diese nur einen Ausschnitt aus dem allgemeinen Kapitel der Radioaktivität bilden, so wurde auch auf die Aussonderung der Emanationen aus der Reihe der übrigen Edelgase verzichtet.

Die Literatur ist bis Anfang 1927 möglichst vollständig berücksichtigt; auch einige neuere Arbeiten konnten mit verwendet werden. Sie ist am Schluß des Buches in einem systematischen Register zusammengestellt, welches auch selbständig als eine fast lückenlose Bibliographie der Edelgase benutzt werden kann.

Vorkommen, Darstellung und Anwendung.

1. Entdeckung der Edelgase.

Die Entdeckung der Edelgase, die eines der anziehendsten Kapitel in der Geschichte der Chemie bildet, ist wiederholt Gegenstand ausführlicher Schilderungen gewesen. Wir verweisen bezüglich historischer Einzelheiten auf das Buch von Ramsay[A]), sowie auf die Artikel von Mugdan[D]), Lockyer[25, 25a]) und Travers[E]).

Entdeckung des Argons.

Im Jahre 1785 legte Cavendish[1]) der Royal Society in London die Ergebnisse der von ihm ausgeführten Analyse der Luft vor. Um festzustellen, ob nach Entfernung des Sauerstoffs und der Kohlensäure aus der Luft reine „phlogistisierte Luft", d. h. Stickstoff, zurückbleibt, versuchte Cavendish, diesen Rest in salpetrige Säure zu verwandeln. Er mischte ihn mit Sauerstoff und schickte Funken hindurch. Nach dieser Behandlung hinterblieb ein Rückstand, der „nicht mehr als $^1/_{120}$" der angewandten Stickstoffmenge betrug. Cavendish schloß, daß, wenn in der atmosphärischen Luft noch ein unbekannter Bestandteil vorhanden sein sollte, dieser höchstens $^1/_{120}$ der Stickstoffmenge ausmachen könnte. Dieser vorsichtige, auch quantitativ einigermaßen richtige Schluß Cavendishs, der somit 100 Jahre vor Rayleigh und Ramsay Argon unter Händen gehabt hat, fand keine genügende Beachtung. Man hielt die Zusammensetzung der Luft für endgültig aufgeklärt; 1892 machte aber Rayleigh[2]) in einem Brief an die „Nature" auf einen merkwürdigen Unterschied in der Dichte des Stickstoffs verschiedenen Ursprungs aufmerksam: der aus der Luft gewonnene Stickstoff war um 0,1 Proz. schwerer, als der aus Ammoniak dargestellte. Auf seine Frage nach der Ursache dieses Unterschiedes bekam er von keiner Seite eine Anwort. In den nächsten Jahren machte er Neubestimmungen der Dichten verschiedener Gase[3]). Beim Stickstoff wurde das Vorhandensein einer die Grenzen der Meßgenauigkeit weit überschreitenden Dichtedifferenz bei Proben verschiedener Herkunft bestätigt. 1 l „atmosphärischen" Stickstoffs wog 1,2572 g, 1 l Stickstoff aus Ammoniumsalzen, Harnstoff usw. — 1,2505 g. Da kaum anzunehmen war, daß der auf verschiedensten Wegen gewonnene „chemische" Stickstoff stets auf gleiche Weise verunreinigt war, so mußte man schließen, der atmosphärische Stickstoff enthalte eine konstante Beimengung.

Rayleigh und Ramsay suchten nun nach dieser Beimengung. Rayleigh arbeitete nach dem Vorbilde Cavendishs, während Ramsay versuchte, Stickstoff mit glühendem Magnesium zu absorbieren. Beide

kamen auf diese Weise fast gleichzeitig zur Entdeckung des Argons, deren wesentliche Eigenschaften sie in einer gemeinsamen, im Januar 1895 erschienenen Mitteilung[4]) beschreiben konnten. Diese Arbeit enthielt bereits die Feststellung, daß Argon einatomig und chemisch inert ist. Ein Streit um die Priorität der Argonentdeckung ist zwischen Rayleigh und Ramsay niemals entstanden; wir brauchen daher auf die von dritter Seite bis in die neueste Zeit versuchte Diskussion dieser Frage nicht einzugehen (vgl. z. B. die Zurückweisung dieser Versuche durch Travers[8b])).

Gleichzeitig mit der Veröffentlichung von Rayleigh und Ramsay erschienen Mitteilungen von Crookes[5]) über das Spektrum und von Olszewski[423]) über die Verflüssigung und thermische Konstanten des Argons. Hartley[6]) und Newall[7]), sowie später Neovius[8]) wiesen darauf hin, daß viele Argonlinien von ihnen schon früher im Luftspektrum als Linien „unbekannten Ursprungs" beobachtet worden waren.

Nach der Entdeckung des Neons, Kryptons und Xenons wurde es klar, daß alle früheren Untersuchungen sich nicht auf reines Argon, sondern auf das „Rohargon" bezogen hatten, das 0,15 Proz. anderer Edelgase enthielt. Reines Argon ist von Ramsay und Travers[59]) 1899 zuerst dargestellt und untersucht worden.

Die Frage, ob das von Helium, Neon, Krypton und Xenon befreite Argon wirklich homogen sei, wurde besonders in Hinblick auf das „zu hohe" Atomgewicht, das ja bekanntlich höher als dasjenige des Kaliums ist, noch längere Zeit besprochen. Die noch vor der Entdeckung des Ne, Kr und X unternommenen Versuche einer Fraktionierung des Argons durch Diffusion (Ramsay und Collie[51])) endeten erfolglos. Im Jahre 1910 haben F. Fischer und Froboese[8a]) die letzten Versuche unternommen, Argon durch fraktionierte Kristallisation in seine „Bestandteile" zu zerlegen. Nach dem Verdampfen zeigte aber die feste Phase genau dasselbe Atomgewicht wie die „Mutterlauge".

Entdeckung des Heliums.

1. **Auf der Sonne.** Die Anwesenheit bestimmter chemischer Elemente auf der Sonne erkennt man vor allem am Auftreten ihrer Absorptionslinien (Fraunhofersche Linien) im hellen Sonnenspektrum. Die äußeren Schichten des Sonnenkörpers, die von Lockyer sogenannte „Chromosphäre" und die Protuberanzen geben aber ein Emissionsspektrum, das aus wenigen leuchtenden Linien auf dunklem Hintergrund besteht. Diese Tatsache wurde während der Sonnenfinsternis am 18. August 1868 gleichzeitig von Janssen[9, 9a]), Rayet[10]) und J. Herschel[11]) entdeckt. Janssen sah zuerst nur zwei Linien, die den Fraunhoferschen Linien C und F entsprachen, also dem Wasserstoff angehörten, Rayet dagegen neun, Herschel drei. Außer den Wasserstofflinien C und F trat bei Rayet und Herschel eine gelbe Linie auf, die sie für die D-Linie des Natriums hielten. Janssen hatte, anschließend an diese Finsternis, eine Methode ausgearbeitet, die gestattete, das Spektrum der Chromosphäre auch bei unbedeckter Sonnenscheibe zu betrachten, und führte in den nächsten Monaten in Simla (Indien) solche Beobachtungen aus. Inzwischen gelang es in London auch Lockyer[12]), der solche Beobachtungen schon früher erfolglos versucht hatte, die Protuberanzen bei offener Sonnenscheibe spektral zu fassen; am 20. Oktober 1868 wurde die erste erfolgreiche Beobach-

tung ausgeführt, wobei wieder die drei Linien C, F und „D" auftraten; Lockyer bemerkte aber sofort[12, 13]), daß diese letzte Linie mit keiner der beiden D-Linien des Natriums (D_1 und D_2) zusammenfiel; sie erhielt die Bezeichnung D_3. Auch Secchi[14]), Janssen[15]) und Herschel[16]) kamen bald zu einem ähnlichen Schluß, und Rayet[17]) bestimmte die Wellenlänge der neuen Linie zu 5883 Å (richtiger Wert 5876 Å). Unter den dunklen Fraunhoferschen Linien fand sich keine der D_3 entsprechende (vgl. Fig. 1). Frankland und Lockyer[18]) nahmen zuerst an, die Chromosphäre müsse ausschließlich aus Wasserstoff bestehen, D_3 also eine Wasserstofflinie sein; Versuche, sie im Laboratorium zu reproduzieren, schlugen aber fehl. Secchi[19]) und Lockyer[20]) erkannten bald, daß die D_3-Linie in der Chromosphäre sich anders verhielt als die Wasserstofflinien; sie war also auch einem andern Träger zuzuschreiben. Es mußte dieses ein außerordentlich leichtes, auf der Erde noch unbekanntes Gas sein, für das Lockyer und Frankland den Namen „Helium" vorschlugen. Bald zeigte sich, daß im Spektrum der Chromosphäre noch weitere unbekannte Linien vorhanden waren, die mit D_3 assoziiert zu sein schienen; Lockyer[20]) wies zuerst auf eine grüne Linie bei 5016 Å, dann auf eine ebensolche bei 4922 Å und eine rote bei 6678 Å hin.

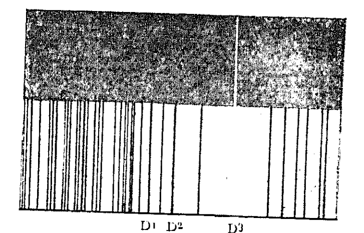


Fig. 1. D_3-Linie im Chromosphärenspektrum.

Auch in Amerika waren ähnliche Beobachtungen seit der Finsternis von 1868 im Gange (s. z. B. den Bericht von Lockyer[21])). Young[22]) entdeckte 1869 eine fünfte charakteristische Chromosphärenlinie bei 4472 Å. Inzwischen hatten Secchi[23]) und Lockyer[24]) die Heliumlinien auch in den Spektren der heißen Sterne beobachtet; das hypothetische Element schien also eine große Verbreitung im Weltall zu besitzen.

Eine zusammenfassende Geschichte des „Heliums" von 1868 bis zu seiner Entdeckung auf der Erde findet man in einem Artikel von Lockyer in der „Nature"[25]).

2. **Auf der Erde.** Palmieri[26]) gab 1881 an, die D_3-Linie im Spektrum frischer vulkanischer Produkte des Vesuvs beobachtet zu haben. Diese Angabe ist sicher irrig, denn das Spektrum wurde einfach mit Hilfe eines Bunsenbrenners erzeugt, und Helium kann auf diese Weise nicht zum Leuchten gebracht werden. Nasini und Anderlini[26a]) haben die Angabe Palmieris bei einer experimentellen Nachprüfung nicht bestätigen können.

Im Jahre 1888 fand Hillebrandt[27]) bei einer Untersuchung des seltenen Minerals Uraninit, daß dieses bei der Behandlung mit Schwefelsäure große Mengen Gas abgab. Er hielt dieses Gas für Stickstoff, trotzdem ihm bereits die Langsamkeit der Volumabnahme beim „Funken" mit Wasserstoff über Schwefelsäure auffiel; auch zeigten sich im Spektrum des Gases unbekannte helle Linien statt der Stickstoff-Banden. Auf diese Beobachtung wurde Ramsay durch Miers aufmerksam gemacht. Ramsay[28]) schien die Entstehung von freiem Stickstoff bei Behandlung mit Schwefelsäure unwahrscheinlich zu sein; er hoffte, statt des Stickstoffs Argon zu finden, und auf diese Weise die Existenz von mineralischen Argonverbindungen nachweisen zu können; deshalb ließ er sich eine Probe des

Minerals kommen. Im März 1895 stellte er fest, daß der größte Teil des „Uraninitgases" beim Funken mit Sauerstoff über Lauge nicht verschwand; der Rest zeigte ein Linienspektrum, in dem außer Argonlinien einige neue Linien zu erkennen waren, darunter eine besonders leuchtende im Gelb; Crookes[29]), dem eine Probe des Gases zur Wellenlängenbestimmung geschickt wurde, fand sofort, daß sie mit der D_3-Linie zusammenfiel; der Uraninit enthielt also neben Argon (das, wie später erwiesen wurde, in Wirklichkeit aus einer Luftverunreinigung stammte) noch ein neues Element, das langgesuchte Helium. Wenige Tage später (am 8. April 1895) wurde das Helium auch in Upsala, in Cleves Laboratorium, von Langlet (s. Cleve[30])) durch Glühen des Cleveits mit Kaliumbisulfat erhalten; Lockyer[31]) zeigte, daß Helium auch durch bloßes Erhitzen des Uraninits gewonnen werden kann. Ramsay[32]) und Langlet[33]) konnten bald nach der Entdeckung die Einatomigkeit des Heliums beweisen und so die Verwandtschaft dieses Elements mit Argon feststellen.

3. **Identität und Homogenität von Helium verschiedenen Ursprungs.** Lockyer[31, 34]), Thalén (s. Cleve[30])) und Deslandres[35]) stellten bald nach der Entdeckung des Heliums fest, daß eine ganze Reihe von Spektrallinien des neuen Elements mit den S. 5 erwähnten Chromosphärenlinien zusammenfallen. Trotzdem betonte Runge[36]), daß die Identität des irdischen und des kosmischen Heliums solange nicht als bewiesen gelten könne, wie die von Runge und Paschen gefundene Dublettstruktur der gelben Heliumlinie nicht auch bei der D_3-Linie der Chromosphäre beobachtet würde; eine solche Struktur wurde aber von früheren Beobachtern nicht erwähnt. Huggins[37]) konnte zuerst eine Dublettstruktur der kosmischen D_3-Linie nicht auffinden; später[38]) gab er aber an, eine solche beobachtet zu haben. Zu ähnlichem Ergebnis kamen Hale[39]), Lockyer[40]) und Reed (s. Young[41])). Von seiten Palmers[42]) wurde zwar die Dublettstruktur der D_3-Linie wieder bestritten, die Versuche von Mohler und Jewell[43]) haben sie aber endgültig bestätigt, so daß bereits 1896 kein Zweifel an der Identität des von Ramsay entdeckten Elements mit dem Träger der früher geheimnisvollen Chromosphärenlinien mehr möglich war.

Eine zweite viel besprochene Frage war die nach der Homogenität des Heliums. Deslandres[35]), Lockyer[34, 44]) sowie Runge und Paschen[45]) stellten fast gleichzeitig die Theorie auf, Helium sei ein Gemisch zweier Gase. Runge und Paschen ordneten in ihren grundlegenden Arbeiten über das Heliumspektrum[772, 46, 47]) das ganze Spektrum in sechs Serien ein, die in zwei Systeme zu je drei Serien zerfielen; man kannte aber damals keine Elementspektren mit mehr als drei Serien. Lockyer bezeichnete die beiden vermeintlichen Bestandteile des Heliums als „Helium" und „Asterium", Runge und Paschen als Helium (jetzt „Orthohelium") und „Parhelium". Für die erstgenannten sollte die gelbe Linie 5876 (D_3), für die zweitgenannten die grüne Linie 5016 charakteristisch sein. Runge und Paschen wiesen auch darauf hin, daß einzelne Himmelskörper (z. B. Nova Aurigae 1892) die Parheliumlinien sehr stark, die „Helium"linien dagegen nur sehr schwach zeigten.

Ramsay[48]) untersuchte die Dichte des Heliums aus verschiedenen Mineralien und fand Schwankungen zwischen 2,12 (Samarskit) und 2,18 (Bröggerit); auch meinte er, spektrale Unterschiede zwischen verschiedenen Heliumproben beobachtet zu haben. Runge und Paschen[45]) glaubten zuerst, eine teil-

weise Trennung des „Parheliums" vom „Helium" erreicht zu haben, indem sie das Gas durch einen Asbestpropfen diffundieren ließen; dabei sollte das Parhelium der leichtere Bestandteil sein. Später (s. z. B.[47])) erkannten sie aber, daß Änderung der Entladungsfarbe von Gelb in Grünlich, die sie zuerst als Merkmal für die erfolgreiche Trennung ansahen, auch durch bloße Druckerniedrigung im Entladungsrohr erzielt werden kann. Auch Lockyer[49]) meinte zuerst, eine teilweise Trennung erzielt zu haben; hier sollte aber das dem Parhelium entsprechende „Asterium" umgekehrt schwerer als das „Helium" sein. Weitere Fraktionierungsversuche durch Gips (Hagenbach[50])) oder durch Ton (Ramsay und Collie[51])) gaben keine ganz klaren Ergebnisse. Hagenbach stellte durch fraktionierte Diffusion zwei Endfraktionen von der Dichte 2,032 und 2,576 dar, Ramsay und Collie zwei solche von der Dichte 1,874 und 2,133 (aus der Effusionsgeschwindigkeit berechnet). Erst die 1897 mit viel größeren Substanzmengen ausgeführten Fraktionierungsversuche von Ramsay und Travers[53]) zeigten eindeutig, daß sich Helium auch durch unzählige Fraktionierungen in keine der Dichte nach merklich verschiedene Bestandteile zerlegen läßt. Für die Unterschiede in der Entladungsfarbe hatte Travers[52]) schon früher gezeigt, daß diese durch bloße Druckänderung hervorgerufen werden können. Wenn man in einer Heliumatmosphäre zwischen Platinelektroden längere Zeit Entladungen durchschickt, so wird Helium vom zerstäubten Platin absorbiert. Der Druck nimmt ab, die Entladungsfarbe schlägt in Grün um. Wenn jetzt das „grüne" Helium weggepumpt und dann die Röhre erwärmt wird, so wird das absorbierte „gelbe" Helium wieder freigemacht. Die Entladungsfarbe bleibt aber, solange der Druck klein ist, grün. Auch die Versuche von Ames und Humphreys[53a]) sprachen für die Einheitlichkeit des Heliums.

Schließlich haben Runge und Paschen (s. z. B. Ramsay und Traver[53]) S. 324) im Spektrum des Sauerstoffs ebenfalls sechs Serien entdeckt; damit war der einzige Grund für die Annahme, Helium sei ein Gemisch zweier Elemente, entkräftet. Die Bezeichnungen „Orthohelium" und „Parhelium" für die beiden Seriensysteme des Heliums haben sich aber bis heute erhalten.

Entdeckung des Kryptons, Neons und Xenons.

Als die Molekulargewichte des Heliums und Argons zu 4 bzw. 40 ermittelt worden waren, schloß Ramsay, der den beiden neuen Elementen sofort nach der Entdeckung die Stellung im periodischen System zwischen den Halogenen und den Alkalien zugewiesen hatte, auf die notwendige Existenz weiterer solcher Elemente, insbesondere eines mit einem Atomgewicht von etwa 20. Collie und Ramsay[51]) suchten nun nach diesem Element. Sie unterwarfen zu diesem Zweck Argon einer fraktionierten Diffusion durch Ton; der Unterschied in der Dichte der beiden äußersten Fraktionen war aber so gering, daß sie die Hoffnung, auf diesem Wege dem Ziele näher zu kommen, aufgaben. Dasselbe Resultat gaben, wie bereits oben erwähnt, auch die Versuche einer Heliumfraktionierung. Die Suche nach einem neuen leichten Edelgas in Mineralien, Meteoriten und Quellgasen blieb ebenfalls erfolglos.

Inzwischen gelang aber Ramsay und Travers[54]) die Entdeckung des Kryptons. 1898 bekamen sie von Hampson 750 ccm flüssige Luft,

was damals eine Seltenheit war. Sie ließen die Luft verdampfen und fanden, daß die letzten 10 ccm Gas nach Reinigung mit Kupfer, Kupferoxyd und Kalk-Magnesiumgemisch einige neue Spektrallinien aufwiesen, insbesondere eine charakteristische gelbe Linie („D_4" bei 5871 Å) sowie eine zweite grünlichgelbe (5570 Å). Noch im selben Jahre gelang es Ramsay und Travers[55]) in den am leichtesten flüchtigen Anteilen der flüssigen Luft auch das Neon zu entdecken, dessen Charakteristikum wiederum eine gelbe Linie („D_5" bei 5852 Å) bildete. Gleichzeitig meinten Ramsay und Travers ein neues schwerflüchtiges Edelgas vom Molekulargewicht 39,74 gefunden zu haben („Metargon"); später erkannten sie aber, daß es sich um eine Kohlenstoffverbindung handelte. Die durch weitere Fraktionierung der Luft erreichte Xenonentdeckung wurde 1898 mitgeteilt[55a]).

Auf die grundlegenden Arbeiten von Rayleigh, Ramsay und Travers folgten einige allgemeine Arbeiten, die sich mit den verschiedensten Eigenschaften der neuentdeckten Gase beschäftigten — wie Vorkommen, Darstellung, Dichte, Brechungsindex, Löslichkeit, chemische Trägheit, Dampfdruck usw. Es sind dies die Arbeiten von Ramsay, Collie und Travers[56]), Rayleigh[57]), Ramsay und Collie[58]), Ramsay und Travers[59]) und Ramsay und Travers[60]); außerdem ist noch eine Arbeit von Ladenburg und Krügel[59a]) über das Krypton zu erwähnen, deren Resultate aber sehr ungenau waren, weil das für reines Krypton gehaltene Gas offenbar nur wenig von diesem Element enthielt. Dagegen bildet die große Arbeit von Ramsay und Travers[60]) aus dem Jahre 1901 bis jetzt eine wesentliche Quelle unserer Kenntnisse über die Edelgase, insbesondere über Krypton und Xenon, da diese seitdem nur wenig untersucht worden sind.

Entdeckung der Emanationen.

Zwei Jahre nach der Entdeckung des Xenons, also im Jahre 1900, stellte Rutherford[61, 61a]) fest, daß Thorium eine radioaktive „Emanation" gibt, die sich wie ein Gas verhält, z. B. aus einem Gefäß mit Thorium abgepumpt werden kann. Eine entsprechende Feststellung machte Dorn[62]) 1901 am Radium, und Giesel[63, 63a]) sowie Debierne[64]) 1902 und 1903 an dem von ihnen entdeckten Actinium, dem Giesel sogar zuerst den Namen „Emanium" gab. Von verschiedener Seite wurden allerdings Zweifel an der materiellen Natur der Emanationen geäußert. Rutherford und Soddy gelang es aber, in einer Reihe von Arbeiten deren Gasnatur einwandfrei sicherzustellen. Zuerst[65]) zeigten sie, daß die Thoriumemanation durch Schwefelsäure, weißglühendes Platin sowie durch glühendes Bleichromat nicht verändert wird; kurz gesagt, sie verhielt sich wie ein radioaktives Glied der Argonfamilie. In einer weiteren Arbeit[66]) wiesen Rutherford und Soddy nach, daß die verschieden starke Emanationsabgabe verschiedener Präparate durch Okklusion des Gases im „emanierenden" Körper erklärt wird, die mit dem eigentlichen radioaktiven Vorgang nichts zu tun hat. Gleichzeitig zeigten sie, daß auch die Radiumemanation sich wie ein inaktives Gas der Argonfamilie verhält. Schließlich wurde die Gasnatur der beiden Emanationen von Rutherford und Soddy[67]) noch durch ihre Kondensation in flüssiger Luft und Wiederverflüchtigung bewiesen; Ramsay und Collie[68]) zeigten, daß die Emanation ein eigenes Spektrum besitzt.

In einer Reihe von grundlegenden Arbeiten wurde in den Laboratorien von Rutherford, Ramsay und Curie die Reindarstellung der Emanationen und die Erforschung ihrer wichtigsten Eigenschaften durchgeführt (s. z. B. die zusammenfassenden Berichte[69], [F]) usw.).

Frage nach der Existenz weiterer Edelgase.

1. **Edelgas leichter als Neon.** Liveing und Dewar[70]) haben große Mengen flüssiger Luft fraktioniert und das Spektrum der am leichtesten flüchtigen Anteile untersucht. Sie fanden in diesem Spektrum neben bekannten Helium- und Neonlinien noch eine Reihe neuer Linien. Coates[71]) und Watson[73]) konnten dieses Ergebnis nicht bestätigen, obwohl sie 73000 l Luft durch Destillation und Adsorption an Kohle bei —205° behandelten. Auch Bordas und Touplain[72]) fanden bei der Fraktionierung des nach Claude hergestellten Helium-Neongemisches keine unbekannten Spektrallinien. Die Erklärung für den Befund von Liveing und Dewar hat Merton (s. S. 241) gegeben: sie liegt in der Existenz eines nur wenig erforschten „zweiten" („blauen") Neonspektrums. Die Existenz eines neuen leichten Edelgases (z. B. des von Wegener [S. 22] postulierten „Geokoroniums") ist also aus empirischen — und noch mehr aus atomtheoretischen — Gründen als ausgeschlossen zu betrachten.

2. **Edelgas schwerer als Xenon.** Es handelt sich jetzt — nachdem die früher verbreitete Meinung über die vielen zwischen Cer und Lanthan fehlenden Elemente als irrtümlich erwiesen ist — um die (theoretisch wenig wahrscheinliche, aber nicht unmögliche) Existenz eines inaktiven Emanationsisotopen.

Liveing und Dewar[74]) haben die schwerflüchtigen Fraktionen der flüssigen Luft spektroskopisch untersucht; das Spektrum bestand fast ausschließlich aus Krypton- und Xenonlinien, nur einige wenige Linien konnten nicht eingeordnet werden. Auch Schmidt[74a]) fand einige unbekannte Linien im Spektrum der schweren Luftbestandteile. Ausführliche Untersuchungen von Moore[75]), sowie Kanalstrahlanalysen der Luft durch J. J. Thomson[76]) und Aston[77]) haben aber zu einem rein negativen Ergebnis geführt. Moore verarbeitete Reste von 100 t flüssiger Luft, gewann 220 ccm Xenon, ließ diese verdampfen und untersuchte die letzten Gasmengen ($^1/_3$ ccm); sie gaben ein reines Xenonspektrum. Ein Isotop der Emanation müßte ein Atomgewicht von ca. 220 besitzen; J. J. Thomson[76]) und Aston[77]) suchten nach Teilchen solcher Masse in ihren Kanalstrahlspektrogrammen, fanden aber keine. Aston hatte dabei Reste von 439 t flüssiger Luft verarbeitet, aus denen er $^1/_2$ l reines Xenon darstellte. Die „schwerstflüchtige" Fraktion von der Fraktionierung dieser Xenonmenge, die nur 0,02 ccm betrug, verwendete er zur Analyse im Massenspektrographen. Er entdeckte dabei zwei neue Xenonisotope, fand aber keine Spur von Teilchen mit einer in der Nähe von 220 liegenden Masse. Es scheint, daß ein höheres Analogon des Xenons in der Luft höchstens in einer Konzentration von $2:10^{14}$, wahrscheinlich aber auch nicht in einer solchen von $1:10^{15}$, enthalten ist. (Aston selbst gab $1:1\cdot10^{15}$ bzw. $1:2\cdot10^{16}$ an, da er für den X-Gehalt der Luft alte Zahlen Ramsays benutzte; vgl. Moureu und Lepape[88b]).)

Benennung der Edelgase.

Der Name Helium (von ἥιλος =Sonne) wurde, wie erwähnt, 1869 von Frankland und Lockyer vorgeschlagen. Argon (von ἄν ἔργον = „das Träge") erhielt seinen Namen von Rayleigh und Ramsay[4]). Die Namen Neon (νέον = „das Neue"), Krypton (κρυπτόν = „das Verborgene") und Xenon (ξένον = „das Fremde") stammen von Ramsay und Travers[54, 55, 55a]). Der einzige Vorschlag zur Änderung eines dieser Namen ist von Adams[78c]) gemacht worden, der den Namen Helium durch Helion zu ersetzen vorschlägt, um alle Edelgase durch eine gemeinsame Endsilbe zu charakterisieren.

Der Name Emanation wurde zuerst von Rutherford[61]) benutzt. Ramsay und Collie[68]) schlugen die Bezeichnung Exradio, Exthorio und Exactinio vor. Dieser Vorschlag fand keine Beachtung. Mehr Verbreitung fand der von W.-Gray und Ramsay[119б]) vorgeschlagene Name Niton (nitere = glänzen) für die Radiumemanation. Er wurde 1912 von der Internationalen Atomgewichtskommission anerkannt (s. [78])); die Deutsche Atomgewichtskommission kehrte aber 1921 zur alten Bezeichnung „Emanation" zurück (s. [78d])). Schmidt[78a]) schlug 1918 die Namen Radon, Thoron, Acton (Ro, To, Ao) vor, Perrin[78b]) 1919 Radeon, Thoreon, Actineon, Adams[78c]) 1920 Radon, Thoron und Actinon. Der Vorschlag von Schmidt-Adams wurde 1921 von dem „Internationalen Komitee für chemische Elemente" angenommen[78e, 78f]), so daß jetzt in der außerdeutschen Literatur die Namen Radon (Rn), Thoron (Tn) und Actinon (An) eine wachsende Verbreitung finden.

Wir werden uns im folgenden an die von der Deutschen Atomgewichtskommission angenommene Bezeichnung „Emanation" halten.

2. Vorkommen der Edelgase.

Die Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon finden sich praktisch ausschließlich in der atmosphärischen Luft. Dagegen treten Helium und die Emanationen als Produkte des radioaktiven Zerfalls überall da auf, wo radioaktive Umwandlungen vor sich gehen; daher spielt bei ihnen das Vorkommen in Quellen, Erdgasen und in Mineralien eine wichtige Rolle. Man kann sagen, daß alle Edelgase infolge ihrer chemischen Trägheit darnach streben, sich in der Atmosphäre gleichmäßig zu verteilen. Diese Verteilung scheint beim Neon, Argon, Krypton und Xenon schon zur Zeit der Bildung der festen Erdkruste erreicht gewesen zu sein; denn die zu dieser Zeit eingeschlossenen Luftvorräte des Erdinnern zeigen für diese Edelgase dieselbe Zusammensetzung wie die äußere Luft. Dagegen strömen Helium und Emanation dauernd aus dem Erdinnern in die Atmosphäre aus. Es handelt sich dabei beim Helium um Vorräte, die sich im Erdinnern im Laufe von Jahrmillionen angesammelt haben; bei der Emanation kommen dagegen nur die laufend von Radioelementen der Erdkruste erzeugten Mengen in Betracht, da von der gesamten zu einem bestimmten Zeitpunkt auf der Erde vorhandenen Radiumemanation nach 38 Tagen (10fache Halbwertzeit) praktisch nichts zurückbleibt.

I. Vorkommen der Edelgase in der Luft.

Normaler Edelgasgehalt der atmosphärischen Luft.

1. **Helium** und **Neon.** Während Neon, Argon, Krypton und Xenon zuerst in der Luft entdeckt worden sind, mußte das Vorhandensein des Heliums in der Luft erst nachgewiesen werden. Rayleigh[146]) und Kayser[117]) zeigten zuerst, daß Helium in gewissen Quellgasen (Bath, Wildbad) enthalten ist, also dauernd in die Atmosphäre ausströmt. Trotzdem verliefen die ersten Versuche, Helium in der Atmosphäre aufzufinden, negativ. So versuchte Rayleigh[57]) 6 ccm atmosphärischen Argons in viel Wasser zu lösen; die letzten ungelösten 1,5 ccm zeigten aber kein Heliumspektrum; auch bei den Versuchen zur fraktionierten Diffusion des atmosphärischen Argons (Ramsay und Collie[51])) konnten in den leichtesten Fraktionen keine Heliumlinien entdeckt werden. Stoney[238, 239]) stellte die Hypothese auf, Helium (und Wasserstoff) könnten sich infolge ihrer Leichtigkeit in der irdischen Atmosphäre nicht stark anreichern, müßten vielmehr in den Weltenraum entweichen. Näheres über diese Hypothese s. S. 71. Es hat sich aber gezeigt, daß immerhin nachweisbare Mengen Helium in der atmosphärischen Luft stets vorhanden sind. Kayser[117]) und

Friedländer[937]) waren die ersten, die das Auftreten der D_3-Linie im Spektrum des atmosphärischen Argons bemerkten. Kayser scheint mit gewöhnlichem Rohargon der Luft gearbeitet zu haben; daher ist seine kurze Angabe über das Auftreten von D_3 mit den S. 134 mitgeteilten Daten über die spektrale Unsichtbarkeit des Heliums im Rohargon nicht gut verträglich. Bei Friedländer trat die D_3-Linie vorübergehend auf, als die Hauptmenge des Argons im zerstäubten Elektrodenmetall absorbiert war. Nach Travers[52]) soll aber umgekehrt Helium in Entladungsröhren vor dem Argon absorbiert werden, so daß auch diese Angabe nicht ganz einwandfrei erscheint. Einen sicheren Beweis für das Vorhandensein des Heliums in der Luft hat zuerst Baly[79]) gegeben, der sechs Hauptlinien des Heliums im Spektrum des atmosphärischen Neons nachgewiesen hat; dieses Resultat wurde dann von Crookes[80]) am Spektrum der leichtestflüchtigen Luftbestandteile bestätigt.

Die einzige direkte quantitative Bestimmung des Heliumgehalts der Luft wurde 1905 von Ramsay[81]) ausgeführt. 16,8 l Luft wurden mittels Holzkohle bei —100° adsorbiert, bis 2 ccm Gas zurückblieben; diese wurden dann mit Hilfe von in flüssiger Luft gekühlten Kohle in zwei Fraktionen zerlegt; die leichterflüchtige betrug 0,0685 ccm und zeigte das Spektrum des Heliums mit einigen schwachen Neonlinien; die schwerere — 0,2080 ccm — zeigte ein reines Neonspektrum. Ganz einwandfrei ist diese Methode nicht, denn nach S. 452 besitzt Neon über Kohle bei —193° bereits einen merklichen Druck und muß teilweise mit Helium übergehen; das Gelingen der Trennung hängt bei diesen Bedingungen wesentlich von den angewandten Gas- und Kohlenmengen, von der Wirksamkeit der Pumpe usw. ab. Aus den angegebenen Resultaten rechnete Ramsay die in Tabelle 1 angeführten Gehalte aus.

In der ersten Arbeit[81]) wurden die Prozentgehalte irrtümlich um zwei Zehnerpotenzen zu klein angegeben; Korrektur s. in[82]).

Andere Bestimmungen des Gehalts der Luft an Helium und Neon sind ohne Trennung des Helium-Neongemisches, durch Dichtebestimmung dieses Gemisches, ausgeführt worden. Claude[83]) und Watson[1187]) untersuchten die nach dem Verfahren von Claude technisch dargestellte leichte Luftfraktion, wobei nach Claude angenommen wurde, daß 50000 l Luft 1 l dieses Gemisches enthalten. Erdmann und Lange (s. Wigand[100])) untersuchten das im Laboratorium direkt hergestellte Gemisch der leichtflüchtigen Luftbestandteile.

Tabelle 1.

Helium- und Neongehalt der Luft.

Beobachter	Dichte des He/Ne-Gemisches	Vol.-Proz. He in der Luft	Vol.-Proz. Ne in der Luft	Vol-Verhältnis He : Ne
Ramsay[81, 82])	(Direkte Bestimm.)	0,0004	0,00123	100 : 308
Claude[83])	0,55 (Luft = 1)	0,0005	0,0015	100 : 290
Watson[1187])	0,734 (Litergew.)	0,00054	0,0018	100 : 335
Wigand[100])	—	0,0026		—

Die Ergebnisse der Einzelbestimmungen sind ziemlich schwankend; so fand Watson für das Verhältnis He:Ne einmal 100:246, ein

anderes Mal 100:335. Er hielt den kleineren Wert für den richtigeren, da das Neon sich leichter als Helium im flüssigen Sauerstoff löst, wodurch seine Menge im untersuchten Gemisch zu klein ausfällt (vgl. aber S. 90).

Die Menge des Wasserstoffs in der leichten Luftfraktion scheint nach den neueren Messungen, neben derjenigen des Heliums und des Neons zu verschwinden. Nach Claude ist sie < 0,0001 Proz.; nach Wigand[100]) ist Wasserstoff im atmosphärischen He-Ne-Gemisch spektral nicht zu entdecken.

Wie weit die Heliumkonzentration in der Luft über der ganzen Erdoberfläche konstant ist, läßt sich noch nicht beurteilen. Bestimmungen in der Nähe von starken Heliumquellen sowie über offenem Meere sind noch nicht veröffentlicht worden.

2. **Argon.** Rayleigh und Ramsay[4]) schätzten die Menge des Argons in der Luft zuerst auf 1,03—1,06 Proz. Direkte Bestimmungen wurden von Schloesing[84]), Kellas[85]) und Moissan[87]) ausgeführt. Andererseits haben Ramsay[86]) und Moles[87a]) die Argonkonzentration in der Luft aus der Dichte des „atmosphärischen Stickstoffs" und den bekannten Dichten der reinen Gase zu berechnen gesucht. Folgende Tabelle 2 enthält zunächst die Ergebnisse der direkten Bestimmungen:

Tabelle 2.

Roh-Argongehalt der atmosphärischen Luft nach direkten Bestimmungen.

Beobachter	Jahr	Einzelwerte				Mittelwert Vol.-Proz.
		Luft aus	Vol.-Proz. Ar	Luft aus	Vol.-Proz. Ar	
Schloesing[84])	1895	1. Paris	0,9369	5. Paris	0,9363	0,935 Korr. 0,942
		2. „	0,9349	6. „ Eiffelturm	0,9328	
		3. „	0,9367	7. Normandie, 305 m	0,9343	
		4. „	0,9325	8. Eisenbergwerk	0,9354	
Kellas[85])	1895	London				0,937
Moissan[87])	1903	1. Paris	0,9337	13. Petersburg	0,9329	aus 1–17: 0,932–0,935
		2. „	0,9319	14. Moskau	0,9323	
		3. Bretagne	0,9364	15. Odessa	0,9346	
		4. Pyrenäen	0,9330	16. Orenburg	0,9351	
		5. Mer de Glace (1800 m)	0,9335	17. Athen	0,9349	
		6. Mont Blanc	0,9352	18. La Manche	0,9371	
		7. „ „	0,9327	19. Golf v. Neapel	0,9349	
		8. Mont Pelée	0,9366	20. „ „ „	0,9326	
		9. „ „	0,9305	21. Venedig	0,9357	
		10. London	0,9325	22. Ionisch. Meer	0,9356	
		11. Berlin	0,9323	23. Atlant. Ozean	0,9318	
		12. Wien	0,9385	24. „ „	0,9492	

Aus den Zahlen der Tabelle 2 scheint zu folgen:

a) Der Gehalt der atmosphärischen Luft an Rohargon ist über dem Kontinent konstant gleich 0,935 Proz.; das entspricht 1,186 Proz. Argon im „atmosphärischen Stickstoff". b) Dieser Gehalt soll bis zu Höhen von 4800 m unverändert bleiben. Unter Berücksichtigung der übrigen Edelgase erhält man für den Gehalt an reinem Argon:

0,9325 Vol.-Proz. Argon in der Luft, oder
1,183 Vol.-Proz. Argon im „atmosphärischen Stickstoff".

Über dem Meere scheint der Argongehalt stärkeren Schwankungen unterworfen zu sein. Moissan erklärt die kleinste, von ihm über dem Atlantischen Ozean gefundene Zahl (0,9318 Proz. Ar) durch die höhere Löslichkeit des Argons im Vergleich zum Stickstoff.

Eine Berechnung des Argongehalts aus der Dichte des atmosphärischen Stickstoffs hat neuerdings Moles[87a]) ausgeführt; sie beruht auf folgenden Zahlenwerten:

Litergewicht des atmosphärischen Stickstoffs	1,25666 g
Litergewicht des reinen Stickstoffs	1,25055 g
Litergewicht des Rohargons	1,78089 g

Die letzte Zahl ist aus der Dichte des reinen Argons unter Berücksichtigung des Gehalts an den übrigen Edelgasen berechnet worden, wobei das Litergewicht des reinen Argons gleich 1,78320 gesetzt wurde (vgl. Tabelle 128, S. 340). Der Prozentgehalt des „atmosphärischen Stickstoffs" an Argon (x) berechnet sich aus obigen Zahlen nach der Formel

$$1{,}25055\,(100 - x) + 1{,}78089\,x = 1{,}25666 \cdot 100$$

zu 1,152 Vol.-Proz., während die direkte Bestimmung zu der bedeutend größeren Zahl 1,186 Proz. geführt hatte. Nach Moles ist diese Differenz größer als die Unsicherheit in den benutzten Dichten, so daß er die Richtigkeit des experimentellen Wertes anzweifelt.

Außerdem bezweifelt Moles[87a]) auch die Konstanz des Argongehalts. Nach den Messungen von Moles ist das Gewicht von 1 l Luft sowie auch von 1 l atmosphärischem Stickstoff (unter Normalbedingungen gemessen), je nach dem Atmosphärendruck, bei dem die Luftprobe entnommen wurde, verschieden. An einem bestimmten Ort ist die Luft und der Luftstickstoff bei fallendem Barometer schwerer, bei steigendem leichter; dementsprechend muß auch der Gehalt an Sauerstoff und an Argon im erstem Falle größer sein als im zweiten. Nach einer Hypothese von Loomis wird dieses durch vertikale Luftströmungen erklärt, die bei steigendem Barometer die „leichtere" Luft aus der oberen Atmosphäre nach unten bringen. Merkwürdig ist es aber, daß nach Messungen von Moles die Zunahme der Luft- und der Luftstickstoff-Dichte nicht nur bei abnehmenden Luftdruck an einer und derselben Stelle beobachtet wird, sondern auch beim Übergang von einer tiefer- zu einer höhergelegenen Stelle. Es wird also — im Gegensatz zu dem Daltonschen Verteilungsgesetz — der Gehalt der Luft an „schweren" Gasen — Sauerstoff und Argon — an hochgelegenen Stellen größer gefunden als am Meeresniveau. So wiegt z. B., nach Moles, ein Normalliter atmosphärischen Stickstoffs in Madrid (ca. 500 m Höhe) bis 1,25690 g, statt 1,25666 am Meeresniveau; der Argongehalt berechnet sich daraus zu 1,197 Vol.-Proz., statt 1,151 Proz., also um 0,046 Proz. höher. Nach Moissan sollten dagegen die Schwankungen im Argongehalt bis 4800 m Höhe nicht über 0,005 Proz. betragen.

3. **Krypton** und **Xenon.** Es liegen außer den ersten Schätzungen von Ramsay und Travers (s.[88]) und [280]) S. 116) Bestimmungen von Ramsay[88, 82]) und von Moureu und Lepape[115, 88b]) vor. Folgende Tabelle 3 enthält die Zahlen:

Tabelle 3.

Krypton- und Xenongehalt der Luft.

Beobachter	Jahr	Krypton; Vol.-Proz. $\times 10^{-4}$	Xenon; Vol.-Proz. $\times 10^{-6}$
Ramsay und Travers [nach [88]]	1900	1	5
Ramsay [88])	1903	0,05	0,6
Moureu und Lepape [88b])	1920	1	9

Die Werte von Ramsay [88]) sind das Ergebnis einer langwierigen Fraktionierung durch Destillation und Kondensation, die von 191 kg Luft ausging, und zu 0,87 ccm reinem Xenon und 4,5 ccm Krypton (in zwei Ar/Kr-Fraktionen verschiedener Dichte) führte. Wieviel Krypton und Xenon bei einer solchen Fraktionierung verloren werden können, ist aus Tabelle 46, S. 103, die die Ergebnisse der Reindarstellungen dieser Gase enthält, ohne weiteres ersichtlich. Es liegt gar kein Grund vor anzunehmen, daß bei der Untersuchung Ramsays die Verluste geringer gewesen sind. Schon die erste Annahme, daß die 6 Proz. Luft, die die von Ramsay benutzte Hampsonsche Verflüssigungsanlage in einem Gang verflüssigte, alles Krypton und Xenon aus der durchgeschickten Luftmenge enthielten, ist wenig wahrscheinlich. Wenn man annimmt, daß bei dieser stürmischen Operation in Wirklichkeit nur die der verflüssigten Luftmenge entsprechenden Krypton- und Xenonmengen ins Kondensat übergegangen waren, so kommt man schon zu einer leidlichen Übereinstimmung mit den Daten von Moureu und Lepape (vgl. Rabinowitsch [88a])).

Es ist noch zu erwähnen, daß die von Ramsay an seinen Zahlen später [82]) vorgenommene Korrektur, die zu den Werten

0,028 Vol.-Proz. Kr und 0,005 Vol.-Proz. X

führte, offenbar nur ein Druckfehler war; denn diese Zahlen bedeuten (worauf auch Aston [77]) hingewiesen hat) nicht die Prozentgehalte, sondern die absoluten Gewichte der gewonnenen Krypton- und Xenonfraktionen (die in der ersten Arbeit tatsächlich falsch angegeben wurden). Dieser Hinweis ist notwendig, da die so „korrigierten" Zahlen — trotz ihrer unglaublichen Höhe — in der Literatur noch vielfach verwendet werden, z. B. in dem bekannten Nachschlagewerk von Clarke*).

Die Bestimmungen von Moureu und Lepape [88b]) sind nach der S. 140 genauer beschriebenen spektrometrischen Methode ausgeführt worden, die im Vergleich der Intensität bestimmter Kr- und X-Linien im atmosphärischen Argon mit ihrer Intensität in Argon-Krypton bzw. Argon-Xenongemischen bekannter Zusammensetzung besteht. Da die Kr- und X-Linien in atmosphärischem Argon zunächst unsichtbar sind, werden die beiden zu vergleichenden Gasgemische einer gleich wirksamen kurzen Fraktionierung mittels Holzkohle unterworfen. Folgende Tabelle 4 gibt die Einzelbestimmungen wieder:

---

*) Clarke, The data of geochemistry, Bull. U.S. Geolog. Survey Nr. 695, Washington 1920.

Tabelle 4.

Krypton- und Xenongehalt der Luft nach Moureu und Lepape[88b])
(Einzelmessungen).

Angewandte Menge Rohargon ccm	Vol.-Proz. Kr im Rohargon	Zahl der Fraktionierungen	Angewandte Menge Rohargon ccm	Vol.-Proz. X im Rohargon	Zahl der Fraktionierungen
0,8335	$0{,}88 \cdot 10^{-2}$	1 bei −79⁰	1,200	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	1 bei 79⁰
1,865	1,00 „	„	1,160	1,0 „	1 bei 23⁰
1,865	1,07 „	2 bei −79⁰	1,914	0,8 „	1 bei 40⁰
1,865	1,03 „	3 bei −79⁰	2,000	1,15 „	2 bei 40⁰
1,379	1,15 „	1 bei −79⁰	2,458	1,10 „	„
0,934	1,09 „	2 bei −79⁰			
0,934	1,11 „	1 bei −79⁰			
0,934	1,04 „	„			
2,105	1,10 „	2 b. −40⁰, 1 b. −79⁰			
2,115	1,10 „	3 bei −40⁰			

Man sieht, daß 1 ccm Rohargon zur Bestimmung ausreicht.

Die Mittelwerte betragen $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ Vol.-Proz. Kr und $0{,}9 \cdot 10^{-4}$ Vol.-Proz. X im Rohargon, was (mit 0,934 Vol.-Proz. Rohargon in der Luft) zu den in Tabelle 3 schon angeführten Prozentgehalten der schweren Edelgase in der Luft führt. Moureu und Lepape schätzen die Genauigkeit der Bestimmung auf ∓10 Proz. Wenn also direkte zuverlässige Bestimmungen des Krypton- und Xenongehaltes der Luft bis jetzt fehlen, so können wir doch die auf indirektem Weg gewonnenen Werte von Moureu und Lepape der Größenordnung nach als sicher richtig annehmen.

4. **Emanation.** Auch die Emanation bildet einen ständigen Bestandteil der Luft. Nachweis und Bestimmung können direkt durch Adsorption mittels Kohle, flüssiger Luft oder Petroleum erfolgen. Man kann dann entweder die absorbierte Emanation „radioaktiv" bestimmen, oder — wie neuerdings Zlatarovič[94]) angibt — die Aktivität der gewöhnlichen Luft mit derjenigen der „entemanierten" Luft vergleichen. Leichter und daher schon früher angewandt wurde die indirekte Methode: diese besteht im Auffangen der positiv aufgeladenen Zerfallsprodukte der Emanation (RaA, ThA, AcA) an frei ausgespannten negativ geladenen Sammeldrähten oder in zylindrischen Kondensatoren, durch die die Luft hindurchgesaugt wird („Aspirationsmethode").

Qualitativ läßt sich aus der Desaktivierungskurve des so aufgefangenen aktiven Niederschlags auf die Art der in der Luft vorhandenen Emanation schließen. Der erste Teil der Kurve wurde von Elster und Geitel[88c]) 1904 mit der Abfallkurve des kurzlebigen Radiumniederschlags identifiziert, womit das Vorhandensein der RaEm in der Luft nachgewiesen war. Später gelang es, im weiteren Verlauf der Kurve die Überlagerung der langsam abfallenden Intensität der Thoriumprodukte nachzuweisen. Auch ein Anteil der Actiniumprodukte wurde gefunden, aber mit keiner so hohen Sicherheit*).

Quantitativ läßt sich nur die Radiumemanation bestimmen; außerdem kann eine ungefähre Aussage über das Verhältnis RaEm : ThEm gemacht werden. Folgende Tabelle 5 enthält zunächst das Zahlenmaterial über die Konzentration der Radiumemanation in der Luft.

*) Literatur s. Meyer und v. Schweidler G), S. 467.

Tabelle 5.

Quantitative Bestimmungen der Ra-Emanation in der Luft an der Erdoberfläche in Curie · 10^{-17} für 1 ccm (1 Curie=0,6 cmm).

Beobachter	Jahr	Methode	Ort	Em-Gehalt von	bis	Mittel
		Direkt				
1. Eve [89, 89a]	1907/8	Adsorption a. Kohle	Montreal (Canada)	1,8	12,7	6,0
2. Satterly [91]	1908	"	Cambridge (Engl.)	—	—	8,8
3. " [91]	1908	„Kondensation" in flüssiger Luft	"	—	—	12,4
4. " [91a]	1909/10	Adsorption a. Kohle	"	3,5	35,0	10,5
5. Ashman [90]	1908	„Kondensation" in flüssiger Luft	Chicago	4,5	20,0	9,5
6. Wright und Smith [92]	1912/13	Adsorption a. Kohle	Manila	4,2	15,4	8,25
7. " [92a]	1913/14	"	"	1,4	14,5	6,34
8. Olujič [93]	1917	Adsorption und Kondensation	Freiburg (Schweiz)	5,4	30,5	13,1
9. Zlatarovič [94]	1921	„Entemanierung" m. Kohle od. Petroleum	Innsbruck	4,0	111,0	43,3
10. Wright und Smith [92]	1912/13	Adsorption a. Kohle	M. Pauai auf Ins. Luzon (2460 m)	–	–	1,92
		Indirekt				
11. Mauchly [95]	1915/21	Aspirationsmethode	Ozeane a) alle Best. b) nur auf hoher See (333 Best.)			Mittel 0,26 0,12
12. Gerdien [94a]	1907	Aspirationsmethode	Gießen			4,1
13. Kohlrausch [94b]	1906		Gleinstätten (Steiermark).			3,1
14. " [94c]	1910	"	Seeham (Salzburg)			6,8
15. Kurz [94d, e]	1907/9	"	Gießen			6,2
16. Hess [94f]	1910	"	Donauauen b. Wien			1,0
17. Schroedinger [94g]	1913	"	Seeham (Salzburg)			0,9
18. Kinoshita, Nishikawa und Ono [94h]	1911	Frei ausgespannter Sammelleiter	Tokyo			0,5
19. Sato [94i]	1913	"	Tohoku Univ. (Sendai)			9.

Die erste Hälfte der Tabelle 5 enthält die Resultate, die auf direktem Wege gewonnen worden sind. Sie sind zuverlässiger als die der zweiten Hälfte, die nur Minimalwerte darstellen; denn nur die positiv geladenen RaA-Atome gelangen zur Messung, und nicht alle RaA-Atome tragen eine solche Ladung. Außerdem spielt in der Methode des in ruhender Luft aufgestellten Sammelleiters noch die Beweglichkeit der RaA-Ionen eine entscheidende Rolle, für die willkürliche Annahmen gemacht werden müssen. Man sieht tatsächlich, daß die Werte der zweiten Hälfte der Tabelle 5 mindestens um 50 Proz. hinter denjenigen der ersten Hälfte zurückbleiben (man vergleiche Nr. 12—17 mit Nr. 1—7).

Aus der Tabelle 5 können folgende Schlüsse gezogen werden: a) Der Em-Gehalt schwankt an ein und derselben Stelle in weiten Grenzen (etwa wie 1:10); dabei spielen (s. Eve, Satterly, Wright und Smith, Olujič, Zlatarovič) Jahreszeit, Wind- und Druckverhältnisse, Niederschläge usw. eine wichtige, aber im einzelnen noch nicht endgültig aufgeklärte Rolle. b) Trotzdem läßt sich ein gewisser mittlerer Emanationsgehalt über dem Festland angeben, der etwa

$$10 \cdot 10^{-17} \text{ Curie} = 6 \cdot 10^{-18} \text{ Vol.-Proz.}$$

beträgt. c) Auf freier See sinkt der Emanationsgehalt etwa auf $^1/_{100}$ dieses Mittelwertes (Nr. 11). d) Beim Steigen auf einen alleinstehenden Berg sinkt der Em-Gehalt ebenfalls rasch (s. Nr. 10); dagegen nimmt er e) in Bergesgegenden, in der Nähe großer Gesteinsmassen stark zu (s. Nr. 8 und 9).

Alle diese Gesetzmäßigkeiten werden durch zahlreiche Bestimmungen der sogenannten „Aktivierungszahl" eines frei ausgespannten, negativ aufgeladenen Drahtes bestätigt, die sich aber infolge ungenügender Eindeutigkeit der Versuchsbedingungen zu einer genauen quantitativen Auswertung im Sinne der Tabelle 5 nicht eignen. Wir bringen in Tabelle 6 diese Ergebnisse, die qualitativ ein deutliches Bild der Änderung des Emanationsgehalts beim Übergang von freier See in das Gebirge ergeben.

Tabelle 6.

„Aktivierungszahlen" A in verschiedenen Gegenden aus Meyer und v. Schweidler G) S. 459.

Beobachter	Ort	A		
		von	bis	Mittel
Dike	Gr. Ozean (Hochsee)	—	—	0
Knoche	" "	—	8,5	3,6
Elster	Juist (Nordsee)	5	15	5
Knoche	Gr. Ozean (Landnähe)	1	77	7,5
Kurz	Gießen	—	—	13
Schenk	Halle	4	31	14
Elster und Geitel	Wolfenbüttel	4	64	19
Swann	Atl. Ozean	—	—	23
Berndt	Argentinien	9	48	34
Kidson	Atl. Ozean	0	85	35
Gockel	Balearen	14	69	38
Lüdeling	Swinemünde	18	90	39
Dike	Gr. Ozean (Landnähe)	—	—	40
Simpson	Hammerfest	—	204	58
"	Lappland	20	384	60
Dorno	Davos	33	165	78
Gockel	Freiburg (Schw.)	10	170	84
Saake	Arosa (Schweiz)	7	218	91
Elster	Kochelsee (Oberbayern)	92	224	137
Knoche	Boliv. Hochkordillere (5200 m)	—	—	450—520

Literatur s. Meyer und v. Schweidler G), S. 467.

Für das Verhältnis der Konzentrationen RaEm:ThEm haben Kinoshita, Nishikawa und Ono[94h]) den Wert 6500 in 1,5 m und 13000 in 6,5 m Höhe über dem Boden berechnet. Sato[94i]) erhielt

dafür den Wert 15000; andere Forscher zwischen 2300 und 50000*). Infolge der Kurzlebigkeit der ThEm ist ihre Konzentration sehr stark von meteorologischen Verhältnissen abhängig.

Die in der Luft vorhandene Emanation stammt aus den radioaktiven Gesteinen; ihre Konzentration an einer bestimmten Stelle muß daher durch den Gehalt des Bodens an Radioelementen, durch seine Emanierungsfähigkeit sowie durch die Diffusions- und Konvektionsgeschwindigkeit der Emanation bestimmt sein. Qualitativ entsprechen die oben mitgeteilten Ergebnisse bezüglich der Emanationsverteilung in der Luft — Abfall mit der Höhe, geringe Mengen über dem Meer, große in Gebirgsgegenden — den obigen Vorstellungen. Über die Versuche einer quantitativen Theorie des Emanationsgleichgewichts in freier Atmosphäre (Heß und Schmidt[96]) und Schmidt[96a])) s. S. 23.

Über den Emanationsgehalt der Niederschläge und der Bodenluft s. S. 24—26.

5. **Zusammenstellung der Ergebnisse.** Tabelle 7 enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse über den normalen Edelgasgehalt der atmosphärischen Luft:

Tabelle 7.

Gehalt der Luft an Edelgasen über dem Kontinent (wahrscheinlichste Mittelwerte).

	In der Luft		Im atm. Stickstoff	Im Rohargon
	Vol.-Proz.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.	Vol.-Proz.
Argon	0,9325	1,2862	1,183	99,74
Neon	0,0018	0,0012	0,0023	0,19
Helium	0,0005	0,00007	0.00063	0,054
Krypton	0,0001	0,0003	0,00013	0,011
Xenon	0,000009	0,00004	0,000012	0,001
Ra-Emanation	6.10^{-18}			
	0,9349	1,2878	1,1860	99,996

Über den Argongehalt vgl. S. 14. Nach dem dort Gesagten führen die Zahlen der vierten Spalte der Tabelle 7 zu keinem ganz richtigen Wert für die Dichte des atmosphärischen Stickstoffs:

$$100 \cdot L\,(N_2,\text{atm.}) = 98{,}814 \cdot 1{,}25055 + 1{,}183 \cdot 1{,}7832 + 0{,}0023 \cdot 0{,}900 + 0{,}00063 \cdot 0{,}178 + 0{,}00013 \cdot 3{,}708 + 0{,}000012 \cdot 5{,}851 = 1{,}25684 \cdot 100,$$

während direkte Messung $L = 1{,}25666$ ergibt; die Differenz ist nicht groß, übertrifft aber nach Moles die Grenzen der Versuchsfehler.

Die fünfte Spalte der Tabelle 7 führt dagegen zu einem annehmbaren Wert für die Dichte des Rohargons:

$$100 \cdot L\,(\text{Rohargon}) = 99{,}74 \cdot 1{,}7832 + 0{,}19 \cdot 0{,}900 + 0{,}054 \cdot 0{,}178 + 0{,}011 \cdot 3{,}708 + 0{,}001 \cdot 5{,}851 = 1{,}7808 \cdot 100,$$

während direkte Bestimmungen zwischen 1,7797 und 1,7809 schwanken.

Natürlich wird bei allen Vorgängen, bei denen irgendwelche Luftbestandteile absorbiert werden, der normale Edelgasgehalt erhöht. Als

*) Literatur s. Meyer und v. Schweidler G), S. 467.

die chemische Trägheit der Edelgase noch nicht genügend erwiesen war, wurde vielfach nach einer „Argonassimilation" gesucht; man analysierte zu diesem Zwecke die aus pflanzlichen und tierischen Stoffen ausgetriebene Luft. McDonald und Kellas[632]) untersuchten getrocknete Erbsen als Vertreter des Pflanzen- und Mäuse als Vertreter des Tierreichs; fanden aber im Stickstoff aus etwa 10 g Material keine Spur Argon. Schloesing und Richard[632a]) analysierten die Luft aus Schwimmblasen von Fischen und fanden in einem Versuch eine normale, bei zwei andern Versuchen um 50 Proz. zu hohe Argonkonzentrationen (auf N_2 berechnet); sie bezeichnen aber selbst die letzten Ergebnisse als unsicher, infolge zu geringer Gasmengen. Kellas[85]) untersuchte die vom Menschen ausgeatmete Luft und fand 1,210 Vol.-Proz. Ar im N_2; dieser Betrag ist unwesentlich höher als der normale Argongehalt (1,186 Proz. Ar im N_2)*). Im Blut fanden Regnard und Schloesing[632c]) 0,419 ccm Ar im Liter; dagegen konnte Zaleski[632b]) kein Ar im Blutfarbstoff nachweisen. Tolomey[632d]) fand Argon in den Bakterien der Wurzelknöllchen von Leguminosen. Über einige neue Versuche dieser Art s. noch S. 281.

Besondere praktische Bedeutung hat die Anreicherung der Edelgase in der Luft auf physikalischem Wege — durch fraktionierte Destillation und Adsorption. Diese beiden Vorgänge dienen zur technischen Darstellung der Edelgase; Zahlen über den Edelgasgehalt der flüssigen Luft und der aus ihr dargestellten Produkte findet man daher im nächsten Kapitel.

Edelgasgehalt höherer Atmosphärenschichten.

1. **Inaktive Edelgase.** Die Zusammensetzung der höheren Atmosphärenschichten ist das Ergebnis der Wechselwirkung dreier Ursachen. Die Schwerkraft zieht die Molekeln nach der Erde, der Gasdruck treibt sie auseinander; als Ergebnis der Wirkung dieser zwei Kräfte müßte sich ein Gleichgewichtszustand einstellen (Daltonsches Gesetz), der für jeden Luftbestandteil unabhängig von den anderen aus der sogenannten „barometrischen Höhenformel" zu berechnen wäre. Ihre Anwendung ergibt für jedes Gas, je nach seiner Dichte, ein anderes Gesetz der Druckabnahme mit der Höhe: die Abnahme geschieht desto schneller, je schwerer das Gas. Dadurch wird eine Änderung der prozentualen Zusammensetzung der Luft in verschiedenen Höhen hervorgerufen. Die dritte Ursache — die Konvektionsströme — streben danach, dieses Gleichgewicht zu stören und die Gase gleichmäßig zu durchmischen. Aus einer Reihe von Beobachtungen, die hier nicht weiter besprochen werden können, ist man zu dem Schluß gekommen, daß in der ersten, etwa 11 km hohen Atmosphärenschicht die Wirkung der Konvektionsströme so stark ist, daß sich keine bedeutenden Zusammensetzungsunterschiede ausbilden können; diese Zone konstanter Zusammensetzung nennt man die Troposphäre. Über den Edelgasgehalt der Troposphäre in verschiedenen Höhen liegen nur einige wenige Messungen vor. Cailletet[97]) hat 1897 Luftproben, die vom Ballon „L'aerophile" in einer Höhe von 15,5 km (also 4 km über der oberen Troposphärengrenze) entnommen worden sind, analysiert und keine Unterschiede in der Zusammensetzung festgestellt (0,94 Proz. Ar, 20,79 Proz. O_2,

*) Über die Versuche Pictets, der eine Entstehung des Argons bei Gärungsvorgängen behauptete, s. S. 191.

78,27 Proz. N_2). Tesseirenc de Bort[98]) konnte 1903 bei ähnlichen Versuchen in allen Proben bis zu 15 km über dem Meeresspiegel Argon und Neon qualitativ nachweisen; auffallend ist, daß Helium in diesen Versuchen nur in Proben bis 10 km Höhe nachgewiesen werden konnte, nicht aber in einer Probe aus 14 km Höhe. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen sollten nach Tetens[99]) (zitiert bei Wigand[100])) in einer 1910 anläßlich des Durchgangs der Erde durch den Schweif des Halleyschen Kometen angestellten Analysenreihe Luftproben aus der Höhe von 8 km einen Gehalt an leichten Gasen (H_2 + He + Ne) gezeigt haben, der den auf der Erdoberfläche um etwa 50 Proz. überstieg (37,7 cmm gegen 26,2 cmm im Liter). Die von Wigand[100]) in den nächsten Jahren (1911/12) bei Freiballonfahrten gesammelten Luftproben zeigten folgenden Gehalt an leichten Gasen: 22,8 cmm (5,7 km); 27,1 cmm (6,3 km); 24,5 cmm (6,4 km) und 33,7 mm^3 (9 km), wodurch die obigen Schlüsse Tetens bestätigt zu sein scheinen. Gleichzeitig wurde von Wigand auch eine Abnahme des CO_2-Gehalts mit der Höhe festgestellt. Die Zahl der Analysen ist aber noch zu gering, um sichere Schlüsse auf eine Änderung der Zusammensetzung bereits innerhalb der Troposphäre ziehen zu können.

Man vergleiche noch S. 14 die Angaben von Moles über eine dem Daltonschen Gesetz widersprechende Zunahme der Argonkonzentration in der Luft mit der Höhe.

Für die oberhalb der Troposphäre gelegene Stratosphäre nimmt man an, daß hier Konvektionsströme keine wesentliche Rolle mehr spielen; hier kann also die Berechnung nach der barometrischen Formel einsetzen. Allerdings bedarf es dazu noch der Kenntnis der Temperatur der Stratosphäre. Wegener[106]) und Jeans[105]) nehmen z. B. an, daß diese konstant etwa -55^0 beträgt. Die Anwendung der barometrischen Höhenformel führt zu dem wichtigen Ergebnis, daß in einer bestimmten Höhe, die auf etwa 100 km zu schätzen ist, die Zusammensetzung der Luft eine plötzliche Änderung erfahren muß, indem Stickstoff rasch verschwindet, und an Stelle der Stickstoffatmosphäre eine ausschließlich aus leichten Gasen, Helium und Wasserstoff, zusammengesetzte Atmosphäre tritt; in noch höheren Schichten verschwindet auch das Helium (Wegener[106])). Das Vorhandensein einer bei etwa 100 km gelegenen Grenze wird durch viele Beobachtungen bestätigt (Aufleuchten von Meteoren, Dämmerungserscheinungen usw.). Für die genaue Berechnung der Zusammensetzung fehlt uns, außer der Kenntnis der wirklichen Temperatur der Stratosphäre, auch die Kenntnis der Wasserstoffkonzentration an der Erdoberfläche, für die verschiedene Forscher (Rayleigh, Gautier, Claude) ganz verschiedene Werte angeben, die zwischen 0,01 Vol.-Proz. (s. Jeans[1240]) S. 340) und 0 schwanken. Berechnungen dieser Art finden sich in den Abhandlungen von Hinrichs[102]), Dewar[312]), Hann[103]), Humphreys[104]), Jeans[105]), Wegener[106]) und Veronnet[107]). Wir geben als Beispiel die Tabelle von Jeans an (Tabelle 8).

Der Wert $z=0$ gilt für die untere Grenze der Stratosphäre, also für die Schicht etwa 10,5 km über der Erdoberfläche. Die konstante Temperatur der Stratosphäre wird gleich -55^0 gesetzt. Die Tabelle ist mit einem sehr hohen Wert für die Wasserstoffkonzentration an der Erdoberfläche berechnet; sie ergibt dementsprechend eine schon bei 80 km gelegene scharfe Grenze zwischen der Stickstoff- und der Wasserstoffatmosphäre. Wenn man für die Wasserstoffkonzentration an der Erdoberfläche einen

Tabelle 8.

Zusammensetzung der oberen Atmosphärenschichten nach Jeans[1240]), S. 341.

Gas	Mol.-Gew.	Zahl der Molekeln in cm^3 auf der Höhe von z km				
		z = 0	z = 20	z = 80	z = 160	z = 800
H_2	2	$100 \cdot 10^{13}$	$80 \cdot 10^{13}$	$4300 \cdot 10^{11}$	$1820 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{11}$
He	4	$4 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	$73 \cdot 10^{11}$	$13 \cdot 10^{11}$	10^{6}
Ne	20	$12,5 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$0,3 \cdot 10^{11}$	$0,5 \cdot 10^{7}$	0
N_2	28	$780300 \cdot 10^{13}$	$42900 \cdot 10^{13}$	$520 \cdot 10^{11}$	$35 \cdot 10^{7}$	0
O_2	32	$209900 \cdot 10^{13}$	$7000 \cdot 10^{13}$	$25 \cdot 10^{11}$	$0,3 \cdot 10^{7}$	0
Ar	40	$9400 \cdot 10^{13}$	$139 \cdot 10^{13}$	$0,04 \cdot 10^{11}$	10^{2}	0
Kr *)	83	$10 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{10}$	0	0	0
X *)	130	$1,2 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{6}$	0	0	0
	Insgesamt	10^{19}	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{11}$

*) Für Kr und X sind die von Jeans angegebenen Werte, entsprechend dem S. 15 Gesagten, mit 20 multipliziert.

kleineren Wert einsetzt, so verschiebt sich diese Grenze nach oben, wie wir es z. B. in der Tabelle von Veronnet[107]) finden, der die Wasserstoffkonzentration am Boden der isothermen Schicht gleich $6 \cdot 10^{-8}$ Proz. setzt; er erhält dann für die untere Grenze der Wasserstoffatmosphäre die Höhe von etwa 150 km. Veronnet berücksichtigt aber das Helium nicht, und aus Tabelle 8 ist ersichtlich, daß in Abwesenheit von Wasserstoff an Stelle der Stickstoff-Wasserstoffgrenze bei etwa 100 km eine Stickstoff-Heliumgrenze tritt; nach Veronnet müßte also oberhalb 150 km eine zweite Grenze — diejenige zwischen der Helium- und der Wasserstoffatmosphäre — liegen.

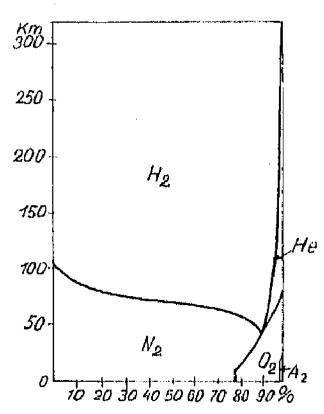


Fig. 2. Zusammensetzung der oberen Atmosphäre.

Zur besseren Veranschaulichung dieser Verhältnisse folgt noch eine graphische Darstellung (Fig. 2), die auf den Berechnungen Wegeners[106]) beruht. Wegener rechnet mit einer dreimal kleineren Konzentration des Wasserstoffs als Jeans (0,0033 Proz. an der Erdoberfläche). In der Originalabhandlung von Wegener wurde noch ein hypothetisches Edelgas „Geokoronium" vom Atomgewicht 0,4 und einer Anfangskonzentration von 0,00058 Proz. (zur Erklärung des Nordlichtspektrums) berücksichtigt, und dadurch das ganze Bild wesentlich verändert. Wir geben die Fig. 2 nach Vegard[108]) unter Fortlassung des Geokoroniums wieder.

Im Jahre 1924 hat Vegard (s. zusammenfassende Darstellung in [108])) eine Theorie aufgestellt, die die Existenz einer oberen Wasserstoff-Heliumatmosphäre überhaupt ausschloß. Nach Vegard sollte in diesen Schichten eine so tiefe Temperatur herrschen, daß alle Gase — mit Ausnahme von He und H_2 — kondensiert werden und als Staub den Raum erfüllen; dieser wird dadurch schwebend erhalten, daß seine Teilchen elektrisch geladen sind. Die nicht kondensierbaren He- und H_2-Molekeln, die in diese Gegend geraten, werden durch elektrische Abstoßung in den Weltenraum hinaus-

getrieben. Die höchsten Atmosphärenschichten bestehen also aus Stickstoff-, evtl. auch Sauerstoffstaub; die grüne Nordlichtlinie sollte bei dem Bombardement des Stickstoffstaubes mit den von der Sonne stammenden Kathodenstrahlen entstehen, und Vegard glaubte, das Nordlichtspektrum auf diese Weise auch in Laboratoriumsversuchen reproduziert zu haben. Gegen diese Theorie hat besonders Mc Lennan Einwände erhoben. Nach Mc Lennan und Shrum[109]) kann die grüne Nordlichtlinie durch Entladungen in einem Gemisch von Sauerstoff mit viel Helium oder Neon reproduziert werden; am besten ist ein Gemisch von 95 Proz. O_2 mit 5 Proz. He geeignet. Nach dieser Theorie wäre nicht nur die Existenz einer heliumreichen oberen Atmosphäre bestätigt, sondern auch ein Weg zur genaueren Bestimmung ihrer Zusammensetzung gegeben.

Nur aus historischem Interesse sei schließlich erwähnt, daß noch ein Edelgas — das Krypton — eine Zeitlang für das Nordlichtspektrum verantwortlich gemacht wurde(s. z. B. Ramsay[A]), S. 146). Das Vorhandensein des schweren Kryptons auf Höhen von 100—150 km, wo sich die Nordlichterscheinungen abspielen, ist an sich schon unwahrscheinlich; außerdem zeigen genaue Wellenlängenmessungen, daß die grüne Kryptonlinie mit der grünen Nordlichtlinie gar nicht zusammenfällt.

2. **Emanation.** Der Emanationsgehalt muß schon innerhalb der Troposphäre mit der Höhe abnehmen, da die Emanation von der Erdoberfläche stammt, und während der Diffusion bzw. Konvektion, die sie in die oberen Schichten bringt, rasch zerfällt. Eine Bestätigung dieser Erwartung bildet z. B. die Messung Nr. 7 in Tabelle 5, die sich auf den Gipfel eines alleinstehenden Berges bezieht; dagegen ist der Emanationsgehalt der Luft in Berggegenden (Schweiz, Kordillieren, Tabelle 5 und 6) sehr hoch. Messungen der Luftaktivität über dem flachen Lande vom Flugzeug aus wurden von Bongards[101]) auf 3600 m Höhe ausgeführt. Er fand in einigen Fällen erwartungsgemäß kleine Aktivität, in andern dagegen eine unerwartet hohe, so daß er sogar an die Möglichkeit eines außerirdischen Ursprungs von radioaktiven Produkten in den höheren Atmosphärenschichten dachte. Dieser Schluß wurde von Wigand[101a]) nicht bestätigt; er fand vielmehr eine allgemeine Abnahme des Emanationsgehalts mit der Höhe; über 2000 m Höhe konnte mit seinen Apparaten überhaupt keine Emanation mehr nachgewiesen werden.

Tabelle 9.

Emanationsgehalt der freien Atmosphäre über Halle a. S. nach Wigand[101a]) in Curie $\cdot 10^{-17}$ für 1 ccm (1 Curie = 0,6 cmm)

Seehöhe in km	0,3–0,4	0,55–0,6	0,9	1,1–1,2	1,4–1,5	2	2,2–2,4	2,3–2,4	3,8
Eman.-Gehalt	42,6	16,8	19,0	22,8	2,8	0	2,4	0	0

Die Kontrollmessung am Boden ergab $30—50 \cdot 10^{-17}$ Curie in 1 ccm. Die einzelnen Zahlen sind nicht ganz regelmäßig, doch ist der Gang der Abnahme unverkennbar.

Eine theoretische Berechnung der Emanationsverteilung in einer freien, ruhenden Atmosphäre führten Hess und Schmidt[96]) und Schmidt[96a]) durch. In der ersten Arbeit[96]) kamen Hess und Schmidt zu einer verhältnismäßig langsamen Abnahme des Emanationsgehaltes mit der Höhe (Halbwertschicht für RaEm = 1200 m) und zu dementsprechend hohen Werten für den Gesamtgehalt der Atmosphäre an

RaEm und für die Emanationsabgabe seitens der Erdoberfläche. In der zweiten Arbeit[86a]) findet dagegen Schmidt folgende Zahlen:

	RaEm	ThEm	AcEm
1. Höhe, auf der der Em.-Gehalt auf die Hälfte abnimmt.	13 m	1,15 m	1,07 m
2. " " " " " " $^1/_{10}$ abnimmt.	150 m	1,6 m	1,2 m
3. Gesamtgehalt der Luft an RaEm Aufnahmen: Konz. der RaEm in 1 m Höhe = $13 \cdot 10^{-17}$ Curie/ccm; Emanation nur über dem Festland vorhanden)	$0{,}56-2{,}1 \cdot 10^{-6}$ Curie		
4. RaEm-Abgabe von 1 qcm Boden; pro Sekunde	$0{,}8 - 3{,}0 \cdot 10^{-18}$ Curie		

Mit den Zahlen der Tabelle 9 ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung, wenn man das gefundene Gesetz auf den Gang der Abnahme, angefangen von der tiefsten Messung, anwendet. (Dagegen sind die Absolutwerte der Tabelle 9 viel größer, als man mit der angenommenen mittleren RaEm-Konzentration am Erdboden zu erwarten hätte.)

Edelgasgehalt der Bodenluft.

Schloesing[84]) hat den Gehalt der Bodenluft an Argon untersucht und folgende Zahlen gefunden:

0,20 m Tiefe	(Fichtenwald)	1,170 Proz. Ar im N_2
0,40 " "	(Acker)	1,169 " " " "
0,40 " "	(Acker)	1,155 " " " "
0,40 " "	(Acker)	1,118 " " " "

Daß die Argongehalte des Bodenstickstoffs kleiner sind als diejenigen des atmosphärischen Stickstoffs, wird mit der leichteren Löslichkeit des Argons in Verbindung stehen.

Der Gehalt der Bodenluft an Helium, Neon, Krypton und Xenon ist nicht untersucht worden; dagegen liegen zahlreiche Bestimmungen des Emanationsgehalts vor (Literatur s. Meyer und v. Schweidler[G]), S. 471). Dieser steigt schon in Kellerräumen merklich (Elster und Geitel). Die Aktivität der Bodenluft wächst zuerst rasch, dann langsamer, und wird von 2 m Tiefe ab konstant; die Höhe dieses konstanten Wertes hängt vom Gehalt des Bodens an Radioelementen und von seiner Emanierungsfähigkeit ab. Folgende Tabelle 10 veranschaulicht die Ergebnisse:

Tabelle 10.

Emanationsgehalt der Bodenluft. (1 Curie = 0,6 cmm.)
Literatur s. Meyer und v. Schweidler[G]) S. 471.

Beobachter	Ort	Bodenart	Em-Gehalt in Curie für 1 ccm
Gockel	Freiburg i. S.	Moränenschotter	$0{,}7-2{,}8 \cdot 10^{-13}$
Satterly	Cambridge	—	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$
"	"	Sumpf	$3 \cdot 10^{-13}$
Sanderson	New Haven	Sandstein	$2{,}4 \cdot 10^{-13}$
Köhler	Potsdam	Sand	$0{,}08 \cdot 10^{-13}$
Smyth	Dublin	—	$1{,}6 \cdot 10^{-13}$
Wright und Smyth	Manila	—	$2{,}4 \cdot 10^{-13}$

Wie ersichtlich, ist der Emanationsgehalt der Bodenluft etwa 1000 mal höher als derjenige der atmosphärischen Luft. Er beträgt aber trotzdem (nach Satterly) nur etwa $^1/_6$ bis $^1/_{20}$ derjenigen Menge, die dem Radium-

und Thoriumgehalt des Bodens im Gleichgewicht entsprochen hätte; der Grund liegt in der langsamen Emanierung und dem Verlust in die Atmosphäre. Nach Smyth „exhaliert" z. B. 1 qcm Oberfläche in Dublin pro Sekunde $0{,}74 \cdot 10^{-16}$ Curie Ra Em; diese Zahl hat nur orientierende Bedeutung, da der Emanationsverlust stark von der Insolation, vom Wind, Luftdruck und Feuchtigkeit abhängt. Die theoretische Berechnung von Schmidt[96a]) lieferte nach S. 24 einen bedeutend kleineren Wert ($0{,}8-3{,}0 \cdot 10^{-18}$ Curie pro Sek. und Quadratzentimeter).

Über den Emanationsgehalt der Grubenluft s. S. 41.

II. Edelgasgehalt von Niederschlägen und Gewässern.

Niederschläge.

Die Edelgase Argon, Krypton, Xenon, Emanation sind stärker löslich als Stickstoff; die Löslichkeit wächst in der Richtung vom Argon zur Emanation. Die schweren Edelgase müssen sich daher im Regenwasser anreichern. Schon Rayleigh und Ramsay[4]) (S. 225) haben bemerkt, daß die aus dem Regenwasser ausgetriebene Luft etwa doppelt so viel Argon enthielt als die atmosphärische. Besonders stark müßte sich die Emanation in den Niederschlägen anreichern. Nach Meyer und v. Schweidler[G]) (S. 466, Literatur S. 469) ist es aber C. T. R. Wilson sowie einer Reihe anderer Forscher nur gelungen, Zerfallsprodukte der Emanation, nicht aber sie selbst im Regenwasser und im Schnee nachzuweisen.

Fluß- und Meerwasser.

Troost und Ouvrard[110]) konnten Argon leicht im Meerwasser sowie im Wasser der Seine nachweisen; für Helium konnten sie kein klares Ergebnis erreichen. Dewar[1442]) vermochte aber, mit Hilfe seiner Adsorptionsmethode, nicht nur Helium, sondern auch Neon in der Themse und im Meerwasser nachzuweisen. Die Schwankungen, denen der Argongehalt über dem Meere unterworfen ist (S. 14), hängen wohl sicherlich mit der Aufnahme und Abgabe des Argons durch das Meerwasser bei starken Schwankungen des Luftdruckes zusammen.

Der Emanationsgehalt des Meerwassers stammt natürlich nicht aus der Luft, sondern aus gelösten Radiumsalzen. Nach den Angaben von Meyer und v. Schweidler[G]) (S. 450) sind die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen dieses Gehalts ziemlich schwankend, so daß wir von der Mitteilung der Zahlen absehen. Zur Orientierung möge die Angabe von Knoche dienen, nach der der mittlere Emanationsgehalt des Wassers im Stillen Ozean $1{,}8 \cdot 10^{-16}$ Curie in 1 ccm beträgt. Literatur s. Meyer und v. Schweidler[G]), S. 453.

Quellen.

Wegen der verhältnismäßig geringen Löslichkeit der meisten Gase im Wasser bei gewöhnlichem Druck entweicht der größte Teil von ihnen beim Austritt der Quellen auf die Erdoberfläche in Bläschenform. Diese „Quellgase", gaz spontanés, wie sie Moureu bezeichnet, sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, über die im nächsten Abschnitt berichtet

wird. Dagegen ist das Vorhandensein der gelösten Edelgase im Wasser selbst selten quantitativ bestimmt worden, obwohl es außer Zweifel steht, daß alle sechs Edelgase auch im Quellwasser nachgewiesen werden können; der gelöste Anteil ist aber besonders beim Helium sehr klein.

Im Wasser der Quelle von Lanternier (Nancy) fanden Gautier und Moureu[111]) 0,045 Vol.-Proz. Ar und 0,019 Vol.-Proz. He (gegen 1,29 und 1,6 Proz. im entweichenden Gas); s. auch Nr. 13 in Tabelle 14. Dagegen liegen für die Emanation zahlreiche Messungen vor. In den meisten Fällen stammt die in Quellen vorhandene Emanation aus den vom Wasser durchflossenen Gesteinen; viel seltener ist auch ihre Muttersubstanz, das Radium in Wasser vorhanden (Gockel[116]), S. 77). Im ersten Fall fällt der Emanationsgehalt nach der Entnahme entsprechend der Geschwindigkeit des Emanationszerfalls rasch ab; im zweiten bleibt eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration erhalten. Wenn Thoriumemanation vorhanden ist, so kann sie, wegen ihrer großen Zerfallgeschwindigkeit, nur aus gelösten Thoriumsalzen stammen (Gockel[116]), S. 87). Wenn die Quellen Gase entwickeln, so verteilt sich die Emanation zwischen Gas und Wasser. Wenn die Quelle keine starke Gasentwicklung zeigt, so wird sich annähernd die Gleichgewichtsverteilung einstellen; bei 20° wird also in 1 l Gas etwa viermal so viel RaEm vorhanden sein wie in 1 l Wasser. In vielen Quellen wird aber dieses Verhältnis durch zu rasche Gasentwicklung bis auf 0,6 erniedrigt (Franzensbader Sprudel) oder durch gute Durchmischung mit viel Luft bis auf 8 oder 10 erhöht (s. Gockel[116]), S. 76). Am höchsten ist der Gehalt an der Emanation in Gewässern, die aus stark radioaktiven Gesteinen ihren Ursprung nehmen, z. B. im Grubenwasser von Joachimsthal. Folgende Tabelle 11 gibt einige charakteristische Zahlen wieder:

Tabelle 11.

Emanationsgehalt des Wassers von radioaktiven Quellen nach Meyer und v. Schweidler[G]), S. 452.

Ort	Quelle	Aktivität in Mache-Einh.	Emanationsgehalt in Curie für 1 ccm
Joachimsthal	Grubenwasser	2050	$750 \cdot 10^{-12}$
Brambach	Neue Quelle	1960	$710 \cdot 10^{-12}$
Ischia	Altrömische Quelle	370	$140 \cdot 10^{-12}$
Gastein	Grabenbäckerquelle	155	$60 \cdot 10^{-12}$
Baden-Baden	Büttquelle	ca. 100	$40 \cdot 10^{-12}$
Plombières	Kapuzinerquelle	94	
Aix les Bains	Source Alun	56	$20 \cdot 10^{-12}$
Karlsbad	Mühlbrunnen	32	$10 \cdot 10^{-12}$
Nauheim	Karlsbrunnen	27	
Kreuznach	Inselquelle	20	

1 Mache-Einheit der Em-Konzentration wird erreicht, wenn 1 l des zu untersuchenden Stoffes bei vollständiger Ausnutzung seiner Strahlung im Elektroskop einen Sättigungsstrom von 0,001 el. st. Einh. zu unterhalten vermag. 1 Mache-Einheit entspricht $0{,}364 \cdot 10^{-9}$ Curie im Liter $= 0{,}364 \cdot 10^{-12}$ Curie in 1 ccm (1 Curie = 0,6 cmm).

Die Zahlen der letzten Spalte der Tabelle 11 sind mit den Zahlen der Tabellen 14 und 15 zu vergleichen, die den Emanationsgehalt der Quellgase angeben; man findet z. B. für die Grabenbäckerquelle in Gastein das Aktivitätsverhältnis Gas : Wasser = 509 : 60 = 8,5.

Weiteres Material über den Emanationsgehalt des Quellwassers findet man in den Monographien von Gockel[116]), S. 73 und von Aschoff[120]).

III. Edelgasgehalt von Naturgasen.

Allgemeine Ergebnisse.

Unter der Bezeichnung „Naturgase" fassen wir hier zusammen:

a) Gase, die von warmen und kalten Quellen mitgeführt werden und bei deren Austritt auf die Erdoberfläche in Bläschenform entweichen (Quellgase);

b) Gase, die von selbst dem Erdboden entströmen (Erdgase) oder bei Tiefbohrungen und Schachtanlagen erschlossen werden (Grubengase, Naphthagase);

c) Vulkanische Gase und Dämpfe.

Der allgemeine Befund lautet: bei genügend feiner Analyse können in allen Naturgasen, deren Zusammensetzung im übrigen in den weitesten Grenzen schwanken kann, alle sechs Edelgase nachgewiesen werden. So suchte und fand Moureu[113]) Helium in 69, Neon in 65, Argon in 70, Krypton und Xenon in 47 Quellen. Seibel[165]) fand Krypton und Xenon in einer Reihe amerikanischer Erdgase.

1. **Neon, Argon, Krypton, Xenon.** Soweit quantitative Analysen vorliegen, kann festgestellt werden, daß Argon, Krypton und Xenon stets in Mengen vorhanden sind, die dem Stickstoffgehalt der Gase entsprechen (Walter[112]), Moureu[113–115a]). Quantitative Neonbestimmungen fehlen noch; jedoch bilden die Angaben von Masson und Ramsay (S. 38) über die Gase von Bath den einzigen Fall, wo dieses Gas mehr als in „Spuren" gefunden sein sollte.

Zur Bestätigung dieser Regel dienen die folgenden Zahlen, die einer Zusammenstellung Moureus[115]) entnommen sind; die Daten über vulkanische Gase stammen von Piutti und Boggio-Lera[174]).

Tabelle 12.

Relative Mengen des Stickstoffs, Argons, Kryptons und Xenons in Naturgasen, nach Moureu[115]) und Piutti und Boggio-Lera[174]).

		Minimum	Maximum	Mittel
1. $Ar:N_2$	31 Gasproben aus Thermalquellen	0,26	0,99	
	54 „ „	1	1,35	1,18
	10 „ „	1,35	1,69	
	9 „ „	1,69	3,39	
	10 Proben von Grubengasen	0,82	1,72	
	6 „ „ vulkan. Gasen	0,381	0,99	
2. Kr : A	19 Gasproben aus Thermalquellen	1,1	1,8	
	6 Proben von Grubengasen	0,5	1,4	
3. X : A	17 Gasproben aus Thermalquellen	1,2	2,5	
	6 Proben von Grubengasen	0,3	2,1	
4. X : Kr	17 Gasproben aus Thermalquellen	0,9	1,6	
	6 Proben von Grubengasen	0,7	1,6	
5. He : A	32 Gasproben aus Thermalquellen	0,50	24814	
	6 Proben von Grubengasen	15,25	31095	
	6 „ „ vulkan. Gasen	1,655	32,6	

In dieser Tabelle sind die links angegebenen Verhältnisse im untersuchten Gas auf das entsprechende Verhältnis in der Luft als Einheit bezogen. Man sieht, daß die Werte, soweit Ar, Kr und X in Frage kommen, ziemlich nahe um 1 schwanken, wobei allerdings eine kleine systematische Abweichung nach oben vorhanden zu sein scheint; diese läßt sich mit der in der Reihenfolge N_2, Ar, Kr, X ansteigenden Löslichkeit der Gase in Verbindung bringen. Am niedrigsten sind die Gehalte an schweren Edelgasen in einigen Proben von schlagenden Wettern (s. Tabelle 18), was Moureu durch ihre Adsorption an Kohle zu erklären sucht. Nach Shepherd[181]) weisen die in Tabelle 12 nicht berücksichtigten vulkanischen Gase in Kilauea (Hawaii) noch viel stärkere Schwankungen des Argongehalts auf (Tabelle 23); der Gehalt an Argon im Rohstickstoff schwankt hier zwischen 0 und 14 Proz.!

Was den Ursprung des Neons, Argons, Kryptons und Xenons in Erdgasen betrifft, so haben besonders Gautier[111a]), Strutt[111b]) und Henrich[122]) auf die Ähnlichkeit in der allgemeinen Zusammensetzung der Quellgase und der aus den umgebenden Gesteinen gewonnenen Gase hingewiesen, und die Vermutung aufgestellt, die Quellgase seien ein Produkt der langsamen Desintegration der Gesteine durch warmes Wasser. Der Stickstoff und die Edelgase seien also ursprünglich in Mineralien okkludiert gewesen, als Teile der Atmosphäre, in der das Erstarren dieser Gesteine vor sich ging. Die Theorie von Lind[115b]) über den „chemischen" Ursprung des in Erdgasen enthaltenen Stickstoffs (Zersetzung von Nitriden durch α-Strahlen) vermag das gleichzeitige Auftreten von Argon usw. nicht zu erklären und muß daher verworfen werden; dasselbe gilt für die Hypothese eines radioaktiven Ursprungs des mineralischen Stickstoffs (vgl. S. 30).

Moureu (s. z. B.[115])) bezeichnet die Gesamtheit aller Gasvorräte im Erdinnern als „innere Atmosphäre", und schließt mit Recht, daß diese mit der äußern, soweit es sich um Stickstoff und Edelgase (außer Helium) handelt, einen gemeinsamen Ursprung haben muß. Man kann andererseits schließen, daß der relative Gehalt der äußern Atmosphäre an diesen Gasen seit der Bildung der „innern Atmosphäre" — also wahrscheinlich seit dem Erstarren der Erdkruste — sich nicht wesentlich verändert hat.

2. **Helium.** Die letzten zwei Zeilen der Tabelle 12 veranschaulichen die Schwankungen des relativen Heliumgehalts der Naturgase. Die Fälle, in denen der Heliumgehalt im „mineralischen" Stickstoff kleiner ist als im atmosphärischen, stehen übrigens ganz vereinzelt da. Von den 32 in Tabelle 12 berücksichtigten Gasen enthalten 28 mindestens 40mal so viel Helium (im Stickstoff) als die atmosphärische Luft. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß diese ungewöhnlich hohen Heliumgehalte mit den radioaktiven Vorgängen im Erdinnern zusammenhängen.

Es ist aber leicht zu berechnen, daß diese Heliummengen nicht vom laufenden Zerfall der Uran- und Thoriummineralien stammen können. Darauf deutet schon die Tatsache, daß der Heliumgehalt mit der Radioaktivität der Quellen und der umgebenden Gesteine nicht parallel verläuft. Moureu[115]) führt als Beispiel eine Berechnung für das Grubengas von Frankenholz (Pfalz) durch, die zu folgenden Ergebnissen führt: In 20 Jahren hat diese Gasquelle etwa 73000 cbm Helium geliefert; dabei ist die Aktivität der Kohle sicher nicht höher als die mittlere Aktivität der Gesteine; es wären demnach $33 \cdot 10^9$ t Kohle erforderlich, um in

100 Millionen Jahren (Alter der Kohle) diese Menge Helium zu erzeugen. Das Helium ist also unbedingt „fossil" und stammt nicht — oder nicht nur — aus der Kohle, sondern ist aus andern Formationen in die Kohle hinübergewandert. Ähnlich berechnet Moureu[115]), daß die Source Vauquelin in Plombières täglich 46 Milliarden Tonnen Gestein ausspülen müßte, um das in ihr enthaltene Helium anzusammeln — wenn man annehmen wollte, daß dieses Helium aus laufendem radioaktivem Zerfall stamme. Analoge Berechnungen findet man für die Erdgase von Neuengamme und Kissármás bei Czakó[151]).

Am interessantesten ist natürlich der Ursprung der amerikanischen „Heliumquellen". Nach Cottrell[291]) geben allein die Quellen von Petrolia etwa 2,4 · 10^6 cbm Helium jährlich; und das ganze Gebiet westlich vom Mississippi — Texas, Oklahoma, Südwestteil von Kansas sowie ein Teil von Illinois, Ohio, Pensylvania und New-York, weiterhin auch West-Virginia und Kentucky — weisen Heliumquellen mit 0,1—1,5 Proz. Helium auf (s. Tabelle 19, 20 und 21 sowie Fig. 3). Rogers[164]) diskutierte die Möglichkeit lokaler Ansammlungen radioaktiver Mineralien. Mit dieser Hypothese ist aber die Erfahrungstatsache unvereinbar, wonach die Hauptmenge der Radioelemente mit einer außerordentlichen Gleichmäßigkeit in der oberen Schicht der Erdkruste verteilt ist (s. S. 53). Nach Lind[115b]) ist die Erklärung für das Auftreten von ergiebigen Heliumquellen nicht in der großen lokalen Heliumentwicklung, sondern in besonders günstigen Bedingungen für die Heliumansammlung zu suchen. Es muß eine undurchlässige „Decke" vorhanden sein, die das allmähliche Entweichen von Helium verhindert. Gespaltene und zerrissene geologische Formationen lassen eine Anhäufung des Heliums nicht zu (vgl. noch S. 43—47).

Man muß sich also vorstellen, daß die Heliumbildung ziemlich gleichmäßig in der ganzen oberen radioaktiven Schicht der Erdkruste erfolgt. Ein großer Teil des gebildeten Heliums bleibt in Mineralien okkludiert (s. S. 80); der Vergleich der Mengen an Uran- bzw. Thorblei einerseits und an Helium andererseits zeigt aber (S. 64), daß viel Helium aus dem Mineral selbständig hinausdiffundiert oder „ausgespült" wird. Diese Heliummengen finden allmählich ihren Weg in die äußere Luft. An einzelnen Stellen stauen sie sich aber bis zu einem „Heliumlager", aus dem schließlich „Heliumquellen", wie die von Petrolia erbohrt werden können. Nach Rogers[164]) enthielt das 10 Quadratmeilen große Feld von Petrolia etwa 3 · 10^7 cbm Helium. Diese Menge entspricht der Heliumbildung in einer $1^1/_2$ km tiefen Gesteinschicht in 200 Millionen Jahren. Wenn man sich den Heliumabfluß nach oben als abgesperrt vorstellt, ist eine Heliumansammlung, wie wir sie in Petrolia finden, im Laufe geologischer Perioden danach durchaus verständlich.

Aus dieser Vorstellung folgt, daß sehr heliumreiche Quellen nur von kurzer Lebensdauer sein können. Dieses wird, soweit es die Kürze der in Betracht kommenden Zeitspanne ermöglicht, auch von der Erfahrung bestätigt. Nach Lepape[301]) beträgt die Lebensdauer der amerikanischen Erdgasquellen 3—20 Jahre. Daher sind alle Angaben über Jahresergiebigkeiten von einzelnen Heliumquellen mit beträchtlicher Unsicherheit behaftet. Immerhin ist es von Interesse, in folgender Tabelle 13 einige solche Angaben zusammenzustellen, um klarzumachen, um welche Größenordnungen es sich hier handelt.

Tabelle 13.

Ergiebigkeit der verschiedenen Heliumquellen.

Angabe von	Ort	Quelle	He cbm jährlich	He Vol.-Proz. im Gas
Moore[300])	U.S.A. Gesamtergiebigkeit der Erdgase		18.000000*)	bis 2,5
Cottrell[291])	Petrolia	Erdgas	2400000**)	0,9
McLennan[166, 304])	Calgary (Canada)	"	300000	0,33
Czakó[151])	Neuengamme	"	25000	0,0141
Moureu[115])	Vaux en Bugey	Tiefbohrung	21000	0,095
"	Anzin	Schlag. Wetter	4380	0,044
Czakó[151])	Kissármás	Erdgas	4380	0,0014
Moureu[115])	Pechelbronn	Quellgas	38	1,09
"	Néris	"	34	0,97
"	Santenay	"	18	9,40
"	Bath	"	3	0,174
Erdmann[152])	Leopoldshall	Gasausströmung aus Kalisalzen	2,5	0,17

*) Frühere Angaben von Rogers[104]) und Moore[292]) entsprechen etwa 10 Milliarden cbm jährlich. **) Vgl. S. 43.

Man sieht aus diesen Zahlen, daß die Erdgase bei niedrigem Heliumgehalt sehr hohe absolute Mengen Helium liefern, während einzelne Thermalquellen wohl Heliumgehalte bis 10 Proz. aufweisen, aber nur geringe Mengen dieses hochprozentigen Gases zu geben imstande sind. Da die Mengen Gas, die jährlich als schlagende Wetter aus den Gruben großer Kohlenreviere abgesaugt werden, sehr groß sind, so ist anzunehmen, daß auf diese Weise jährlich mehrere hundertausend Kubikmeter Helium in die Atmosphäre hinausbefördert werden (vgl. S. 40—43). Jedoch ist der relative Heliumgehalt dieser Gase gering — soweit bis jetzt bekannt, nicht über 0,05 Proz.

Interessante Regelmäßigkeiten zeigen sich in bezug auf die das Helium begleitenden Gase. Gase, die Kohlensäure zum Hauptbestandteil haben, sind ausnahmslos sehr heliumarm. Heliumreiche Quellen haben Methan oder Stickstoff zum Hauptbestandteil. Obwohl nach Tabelle 12 von einer Proportionalität zwischen Helium- und Stickstoffmenge in Naturgasen gar keine Rede sein kann, ist eine Parallelität im Auftreten dieser beiden Gase unverkennbar. Eine Erklärung dafür steht noch aus. Foote zog die Möglichkeit einer radioaktiven Stickstoffbildung zur Erklärung heran, während Lind[115b]) eine radiochemische Ursache (Zerlegung der Nitride durch α-Strahlen) für die Assoziation des Heliums mit dem Stickstoff anführte. Beide Hypothesen vermögen aber das gleichzeitige Auftreten von Argon, Krypton und Xenon nicht zu erklären, das den atmosphärischen Ursprung des mineralischen Stickstoffs mit Sicherheit anzeigt (vgl. S. 27). Die amerikanischen Heliumquellen treten in Ölgebieten auf. Jedoch sind gemischte Öl-Gasquellen nur in relativ geringer Menge vorhanden. Die meisten Gasquellen sind „trocken"; auch liegt ihr Ursprung z. B. im Petrolia-Feld in etwa 500 m Tiefe, derjenige der Ölquellen in nur 100 m Tiefe.

In den beiden Hauptheliumgebieten der Vereinigten Staaten — Nr. 1 und 2 auf Fig. 3 — sind die Gase der tieferen Schichten heliumärmer, die der oberen heliumreicher. Im Ohiogebiet (Nr. 3 auf Fig. 3) wurden aber gleiche Heliumgehalte in Gasen aus 200—300 und aus 700—900 m Tiefe gefunden. Auch die geologischen Regelmäßigkeiten im Auftreten von „Heliumbecken", die von Rogers[164]) ausführlich diskutiert werden, scheinen nur innerhalb eines zusammenhängenden Gebietes Geltung zu haben.

3. **Emanation.** Die Emanation ist im Gegensatz zum mineralischen Helium stets rezent. Daher hängt der Emanationsgehalt der Naturgase stets von der Aktivität der Gesteine ab, mit der die Gase zuletzt in Berührung gekommen sind. Die aus Kohle ausströmenden Grubengase sind praktisch inaktiv (S. 41), während dieselben Gase, wenn sie vor dem Austritt ihren Weg durch eruptive Gesteine nehmen müssen, aus dieser Emanation aufnehmen und aktiv werden. Es ist verständlich, daß zwischen dem Helium- und dem Emanationsgehalt keine Proportionalität besteht (Moureu[115]), Czakó[151]), Sieveking und Lautenschläger[123]) u. a.). Sogar eine Parallelität im Auftreten der beiden Produkte des radioaktiven Zerfalls ist nicht immer gewahrt, wenn auch manche aus stark radioaktiven Formationen entspringende Quellen tatsächlich einen hohen Heliumgehalt mit einer hohen Radioaktivität verbinden.

Quellgase.

1. **Deutschland, Österreich, Schweiz.** Das Vorkommen des Heliums in Quellgasen wurde 1895 von Kayser[117]) in Wildbad entdeckt, und bald danach von Rayleigh[57]) in Bath bestätigt. Das Vorkommen von Argon in dem Quellgas von Bath wurde von Rayleigh und Ramsay schon in ihrer ersten Veröffentlichung[4]) erwähnt; Bamberger[118]) fand 1898 1,2 Proz. Argon in den Quellgasen von Pechtolsdorf bei Wien.

Systematisch auf ihr Heliumgehalt untersucht wurden in Deutschland nur die badischen Quellen von Sieveking und Lautenschläger[123]) im Jahre 1912. Tabelle 14 gibt die Zusammenstellung der Analysenergebnisse.

Der Emanationsgehalt wird für die Grabenbäckerquelle in Gastein von Moureu und Biquard zu $509 \cdot 10^{-12}$ Curie in 1 ccm angegeben; es ist dies einer der höchsten bis jetzt in Quellgasen gefundenen Beträge.

Über den Edelgas- und Emanationsgehalt der Quellwässer vgl. S. 26 (Tabelle 11).

Zu den Zahlen der Tabelle 14 ist folgendes zu bemerken: Zu Nr. 4—6: die Zahlen Henrichs sind kaum als sicher zu betrachten; denn sie wurden mit der Funkenapparatur gewonnen, die nach Henrichs späterer Angabe[124]) zu hohe Werte gab; sonst müßte die Schützenhofquelle in Wiesbaden 4 Proz. Helium enthalten. Aus gleichem Grunde sind noch die von Henrich geschätzten Jahresergiebigkeiten (35 cbm Edelgas für die Schützenhofquelle, 75 cbm Edelgas für den Kochbrunnen) kaum als gesichert anzusehen.

Zu Nr. 7—11 und 15. Die Stollengase sind sehr stark mit Luft verdünnt, woraus sich ihr geringer Heliumgehalt erklärt; das einzige untersuchte Quellgas (Nr. 12) zeigt einen relativ hohen Heliumgehalt (0,85%).

Außer den in Tabelle 14 angeführten Gasen wurde das Helium noch qualitativ von Hermann und Pesendorfer[120]) in den Karlsbader Quellen nachgewiesen.

Tabelle 14.

Edelgasgehalt der Thermalquellgase Mitteleuropas.

Ort	Quelle	Zusammensetzung			Beobachter
		Hauptbestandteil	He Vol.-Proz.	Ar Vol.-Proz.	
1. Pechtolsdorf b. Wien	—	N_2	1,1		Bamberger[118])
2. Vöslau bei Wien	—	"	1,2		Bamberger und Landsiedl[119])
3. Bad Gastein	Grabenbäcker Quelle	CO_2	1,33		Ewers[121])
"	"	"	1,181	0,169	Moureu und Biquard[183])
4. Wiesbaden	Kochbrunnen	85% CO_2, 13% N_2	1,7		Henrich[122])
5. "	Schützenhofquelle	32% CO_2, 63% N_2	4,9		"
6. "	Adlerquelle	78% CO_2, 18% N_2	2,0		"
7. Baden-Baden	Kirchenstollengas	—	0,015		Sieveking u. Lautenschläger[123])
8. "	Murquell- " "	—	0,004		"
9. "	Haupt- " "	—	0,001		"
10. "	Ursprungs- " "	—	0,001		"
11. "	Büttquell- " "	—	0,0003		"
12. "	Höllgasstollen-Quellgas	N_2	0,85		"
13. "	Friedrichsstollen-Quellwasser	—	0,009		"
14. "	Klosterquelle (Schlamm)		Spur.		"
15. Badenweiler	Markgrafstollengas		0,004		"
16. Wildbad	Quellgas	N_2	0,71	1,56*)	"
17. Deckershof	Warme Gasausströmung	—	0,0002		"
18. Baden (Schwz.)	—	—	—	1,20	v. Sury[123a])

*) Nach Czakó[151]), S. 262. Die in [123]) angeführte Zahl 5% für die Summe der Edelgase muß wohl ein Druckfehler sein.

Henrich[124]) sowie Henrich und Prell[125]) haben einige kalte Quellen und Tümpel im Fichtelgebirge untersucht; aus ihrem Boden steigen beim Durchstechen Gasblasen auf (Glasbrunnen bei Leopoldsdorf, Fuchsenbrunnen bei Fichtelberg, Tümpel auf der Luisenburg bei Wunsiedel und Alexanderbad). Sie haben darin 0,73—0,85 Proz. Argon und Spuren Neon gefunden, auf Stickstoff bezogen ein wenig mehr als in der atmosphärischen Luft (die Gase enthalten 50 Proz. N_2). Henrich erklärt diesen relativen Reichtum an Argon aus der Assimilation des Stickstoffs durch Bakterien.

Man sieht aus diesem Material, daß die deutschen Thermalquellen noch sehr unvollständig auf ihren Heliumgehalt untersucht sind; es ist nicht ausgeschlossen, daß bei näherer Untersuchung auch in Deutschland ebenso heliumreiche Quellgase gefunden werden könnten, wie sie in Frankreich bekannt sind.

Unvergleichlich zahlreicher sind die Bestimmungen des Emanationsgehalts der Thermalquellen; man kann sagen, daß alle wichtigen Thermalquellen Deutschlands und Österreichs in dieser Richtung untersucht worden sind. Das umfangreiche Zahlenmaterial kann hier nicht näher besprochen werden, doch wird auf die Zusammenstellungen von Gockel[116]) (bis 1914) sowie auf die Monographie von Aschoff[126]) verwiesen.

2. **Frankreich, Belgien, Spanien und Portugal.** Bouchard[127]) entdeckte 1895 das Vorhandensein von Helium in den Quellen von Cauterets (Pyrenäen), was bald danach von Ramsay und Travers bestätigt wurde. Moureu[128]) traf im selben Jahre bei seiner ersten Untersuchung gleich auf eine der reichsten Heliumquellen, nämlich auf diejenige von Maizières (Côte d'Or), deren Gas, wie später gefunden wurde, über 5 Proz. He enthält. Seitdem hat Moureu mit seinen Mitarbeitern Biquard und Lepape fast alle bekannten Thermalquellen Frankreichs sowie einige Quellen in den angrenzenden Ländern systematisch auf ihren Gehalt an allen sechs Edelgasen untersucht [s. [128—137]) und [139]), auch D. de Rada[138]) und Massol[140])]. Außer seinen Messungen liegen noch einige von Bouchard und Degrez[141]) in Bagnoles de l'Orne, Moissan[142]) in Luchon sowie Parmentier und Hurion[143]) in Mont-Dore vor, die aber neben ausgedehnten Messungen Moureus keine Bedeutung haben. Die allgemeinen Resultate der Messungen Moureus sind schon S. 27 mitgeteilt worden; wir geben nun nach seiner Zusammenstellung[115]) die Ergebnisse der Einzelanalysen wieder (Tabelle 15).

Die in den letzten drei Spalten angeführten Zahlen bedeuten die Verhältnisse der Konzentrationen von N_2, Ar, Kr und X zueinander, bezogen auf die analogen Verhältnisse in der atmosphärischen Luft als Einheit; über ihre Bedeutung s. S. 28.

Von dem in Tabelle 15 zusammengestellten Material Moureus interessieren vor allem die Heliumgehalte und Jahresergiebigkeiten der Quellen; über Argon s. das S. 28 Mitgeteilte. Der Heliumgehalt schwankt zwischen 0,00003 Proz. (St. Julien) und 10,31 Proz. (Santenay). Die Gase von Santenay sind die heliumreichsten von allen bisher bekannten Naturgasen. Es ist von Interesse, festzustellen, daß die meisten heliumreichen Quellen Frankreichs (Santenay, Maizières, Grisy, Bourbon-Lancy, Néris) auf einem schmalen, von SW nach NO verlaufenden Streifen liegen, der durch die Städte Moulin — Vésoul — Dijon bezeichnet wird (Moureu und Lepape[139])). Trotzdem das Verhältnis He : N_2 in Quellgasen in weitesten Grenzen schwankt (Tabelle 12), läßt sich doch feststellen, daß bis jetzt heliumreiche Gase nur in „Stickstoffquellen" gefunden wurden. Die vornehmlich aus Kohlensäure bestehenden Quellgase sind stets heliumarm.

Die Jahreserträge auch der reichsten „Heliumquellen" sind verhältnismäßig gering: die ergiebigsten von ihnen, Sce César in Néris und die Thermalquelle von Pechelbronn, geben je 35 cbm Helium jährlich; bei trockenen Gasquellen und schlagenden Wettern trifft man dagegen Ausbeuten von mehreren Tausenden oder Millionen Kubikmetern an. Trotzdem bilden diese äußerst heliumreichen und — was sehr wesentlich ist — praktisch neonfreien Gase ein wertvolles Material zur Darstellung kleiner Mengen Helium im Laboratorium (S. 83).

In Tabelle 15 sind nach Moureu auch die Emanationsgehalte in Curie für 1 ccm angeführt; sie erreichen im Höchstfall etwa $100 \cdot 10^{-12}$ Curie. Man

Tabelle 15.

Edelgasgehalt der Thermalquellgase von Frankreich nach Moureu und Lepape [113, 115, 149a, 301]) in Vol.-Proz. – RaEm in Curie · 10^{-12} in 1 ccm. – Ergiebigkeit in Kubikmetern jährlich.

Ort	Quelle	Gehalt an					Ergiebigkeit			Verhältnis		
		CO_2	N_2	He + Ne	Ar + Kr + X	Em	Gas	He (+ Ne)	Ar (+ Kr u. X)	$\frac{Ar}{N_2}$	$\frac{Kr}{Ar}$	$\frac{X}{Ar}$
Frankreich												
1. Aix les Bains	Sce. Alun	–	–	0,037	1,153	22,5						
2. "	" du Soufre	4	94,79	0,03	1,18	–				1,05	1,2	1,6
3. Audinac	" Chaude	4,33	94,67	0,0028	1,0012	0,59	10,512	0,0003	0,105	0,90		
4. "	" des Jeux	4,30	94,63	0,006	1,064	–				0,96		
5. Ax les Thermes	" Vignerie	0	98,45	0,097	1,453	14,76	560,64	0,513	8,217	1,25		
6. Bagnères de Bigorre	" Salies	3,14	95,49	0,048	1,322	14,76				1,17	1,1	1,6
7. Bagnères de Luchon	" Bordeu Nr. 1	0,48	97,565	0,084	1,311	118,05				1,11	1,2	1,6
8. "	" " Nr. 2	0,33	95,745	0,155	1,310	90,92				1,10		
9. "	" Bosquet Nr. 2	<0,30	95,75	0,314	1,197	–						
10. "	" Ferras Enceinte	0	96,085	0,285	1,23	27,02				1,08	1,2	1,2
11. "	" Humages	0,415	91,815	0,266	1,341	–						
12. "	" Lepape	1,677	93,117	0,0015	1,192	–						
13. "	" du Pré Nr. 1	Spur.	92,40	0,284	1,316	65,96				1,20	1,2	
14. "	" Richard Nouvelle	0,21	95,973	0,226	1,333	–						
15. "	" du Saule Nr. 2	Spur.	94,826	0,323	1,271	60,74				1,135	1,2	1,9
16. Bains les Bains	" Savonneuse	"	94,07	0,198	1,042	22,50	4,891	0,0513	0,0097	0,93		
17. Balaruc	" Romaine	31,03	67,916	0,056	0,998	–						
18. Beaucens	" de l'Etablissement	1,4	90,73	0,44	1,03	10,06	6,35	0,65	0,28	0,96		
19. "	" de la Grange	0,76	91,12	0,45	1,07	10,36	19,360	0,207	0,087	0,99		
20. Bourbon d'Archambault	" Thérmale	49,81	48,96	0,58	0,45	1,17				0,77	1,5	1,6
21. Bourbon Lancy	" Descures	5,75	90,86	2,09	1,30	–	1,5	0,031	0,019			
22. "	" Lymbe	4,9	91,654	1,835	1,08	13	547,5	0,010	0,006	1,01		
23. "	" Reine	2,56	93,746	1,885	1,149	–				1,04		
24. "	" St. Léger	3,1	93,59	1,912	1,196	–						
25. "	" Valois	3,81	92,70	1,844	1,116	–						

26. Bussang	„ des Demoiselles	82,71	16,72	0,328	1,242	–				1,22		
27. Cambo		0	98,49	0,75		–				0,64		
28. Cauterets	„ Bois Vieux	Spur.	98,48	0,102	1,418	–				1,22		
29. Cauterets	Sce. César	Spur.	98,55	0,165	1,275	3,50	0,365	0,0006	0,004	1,09	1,2	
30. „	„ Mauhourat	0	98,47	0,04	1,49	–				1,29		
31. „	„ des Oeufs	0,6	97,76	0,059	1,581	1,71				1,37		
32. „	„ de la Raillère	0	98,508	0,115	1,377	3,80	6,920	0,0953	0,008	1,186	1,3	1,2
33. Châtel Guyon	„ Subler	97,4	2,036	0,0006	0,0234	< 1,25				0,966		
34. Colombières sur Orb		96,60	3,10	0,015	0,055	6,90	15768	2,428	8,609	1,47		
35. „	Sce. de la „Caraplace"	98,75	0,99	0,004	0,025	–						
36. „	„ de la Galerie	94,70	4,48	0,02	0,08	–						
37. „	„ de la Galerie Nouvelle	97	2,764	0,012	0,076	30						
38. „	„ du Ruisseau d'Arles	85,50	10,14	0,05	0,31	–						
39. Dax	„ Nehé	1,3	96,26	0,0174	1,222	3,60				1,076		
40. „	„ du Trou des Pauvres	1,9	96,20	0,005	1,195	–				1,05		
41. Decize	„ St. Aré	20,90	77,21	1,155	0,739	–						
42. Eaux Bonnes	„ Vieille	0	98,19	0,60	1,21	< 4,25	10,95	0,065	0,133	1,04		
43. Eaux Chaudes	„ Esquirette	0	98,57	0,140	1,29	< 4,25				1,10		
44. Evaux	„ du Bassin Oval	6,7	90,62	1,673	1,007	–	15,0	0,250	0,15			
45. „	„ de l'Escalier	4,28	93,05	1,535	1,133	–	35,0	0,537	0,397			
46. „	„ du Puit César	8,89	88,47	1,625	1,018	80,09	110,0	1,787	1,120			
47. „	„ du Milieu	6,05	90,7	1,781	1,024	–	80,3	1,430	0,82			
48. „	„ du Vaporarium	8,04	89,31	1,655	0,992	–	85,0	1,407	0,843			
49. „	„ Vésta	2,07	90,983	1,365	1,052	–						
50. Fumades	„ Zoé	3,10	95,86	0,0056	1,030	0,88				0,90		
51. Grisy	„ Nr. 2	2,70	88,77	0,0041	1,026	39,40				0,978		
52. „	„ d'Ys	1,15	95,5	2,18	1,18	21,80				1,04		
53. La Bourboule	„ Choussy	94,5	5,34	0,01	0,10	141,50	30484,8	3,048	30,484	1,58	1,8	2,2
54. La Chaldette		2,75	95,17	0,77	1,31	82,50	16,8	0,129	0,221	1,166		
55. La Courtavaux		4,57	85,75	0,102	1,078	–						
56. Lamalou	Sce. de Bourges	98,90	1,06	0,0028	0,029	–						
57. „	„ de la Galerie	98,64	0,97	<0,00005	0,025	–						
58. „	„ Nr. 22	88,45	10,43	0,11	0,16	–						
59. „	„ Puits Nr. 2	99,45	0,45	0,001	0,01	–						
60. „	„ Uselade	99,5		0,005		< 4,25						
61. La Trollière		96,73	2,90	0,002	0,0515	–						
62. Longwy	Sce. des Récollets	0,5	98,12	0,0146	1,365	< 0,58				1,178	1,2	1,9
63. Luxeuil	„ Bain des Dames	0,83	97,15	0,74	1,28	8,0	22,955	0,170	0,293	1,11		

Tabelle 15 (Fortsetzung).

Edelgasgehalt der Thermalquellgase von Frankreich u. Kolonien nach Moureu und Lepape [113, 115, 149a, 301]) in Vol.-Proz. – RaEm in Curie · 10^{-12} in 1 ccm. – Ergiebigkeit in Kubikmetern jährlich.

Ort	Quelle	Gehalt an					Ergiebigkeit			Verhältnis		
		CO_2	N_2	He + Ne	Ar + Kr + X	Em	Gas	He (+ Ne)	Ar (+ Kr u. X)	$\frac{Ar}{N_2}$	$\frac{Kr}{Ar}$	$\frac{X}{Ar}$
64. Luxeuil	Sce. Grand Bain	1,6	96,36	0,735	1,305	3,2	36,354	0,268	0,473	1,14	1,4	1,6
65. Maizières	„ Romaine	1,7	91,71	5,77	0,82	9,45	18,250	1,053	0,150	0,76		
66. Martre d'Artières	„ des Sondages	98,80	1,15	0,00065	0,016	–						
67. Mont Dore	„ des Chanteurs	99,39	0,436	0,006		< 4,25				0,186		
68. Nancy	„ Ste. Marie	1,75	95,36	1,60	1,29	3,36				1,14	1,5	1,9
69. Néris	„ César	11,86	86,29	0,97	0,88	5,88	3504,0	33,99	30,83	1,016		
70. Niederbronn		5,16	92,15	1,68	1,01	–				0,916		
71. Ogeu	Sce. Peyré	Spur.	87,92	1,08		< 4,25				1,03		
72. Pechelbronn	„ Thermale	26,05	65,31	1,09	0,78	–	3504,0	37,90	27,0			
73. Plombières	„ des Capucins	1	88,65	0,036	1,414	33,77				1,356		
74. „	„ du Crucifix	Spur.	95,14	0,201	1,359	–				1,21		
75. „	„ Nr. 3	„	94,505	0,120	1,375	78,51	14,381	0,017	0,202	1,23	1,2	1,6
76. „	„ Nr. 5	1,58	95,32	0,104	1,546	45,03				1,37		
77. „	„ Vauquelin	Spur.	98,15	0,207	1,643	86,26	17,52	0,036	0,288	1,41	1,4	1,9
78. Pougens	„ St. Léger	97,98	1,99	0,003	0,013	< 1,25						
79. „	„ St. Léon	89,29	10,56	0,054	0,033	–						
80. Royat	„ César	99,5	0,393	0,005		< 4,25				1,076		
81. Sail-les Bains	„ du Hamel	0,89	97,39	0,50	1,22	–						
82. St. Amand	„ Vauban	3,80	94,868	0,112	1,22	76,8				1,08		
83. St. Honoré	„ Crevasse	2,20	95,76	0,893	1,147	< 1,25				1,016	1,3	1,2
84. St. Julien		99,80	0,148	0,00003	0,00397	–						
85. St. Priest des Champs	Sce. Baisle	98,96	0,907	0,007	0,016	–						
86. Salins Moutiers		41,50	57,83	0,224	0,446	4,25				0,65		
87. Santenay	Sce. Carnot	1,80	88,10	9,40	0,70	4,60	179,0	17,845	1,125	0,724		
88. „	„ de la Fontaine Salée	3,03	87,79	8,40	0,78	3,29				0,75		
89. „	„ Lithium	3,1	86,057	10,138	0,705	3,36	51,0	5,182	0,367	0,71		
90. „	„ Santana	1,77	87,16	10,31	0,76	–						
91. Soulzmatt	„ Communale	96,16	3,71	0,0006	0,0104	–				2,48		

92. Tercis	„ de la Bagnère	2,70	96,00	1,35		1,02						
93. Uriage		4,15	93,98	0,932	0,938	0,95				0,84	1,2	1,9
94. Vichy	Sce. des Célestins	84,5	15,07	0,123	0,302	1,58				1,634		
95. „	„ Chomel	99,894	0,162	0,015	0,0027	4,09				1,40	1,4	1,9
96. „	„ Grande Grille	99,47	0,43	0,0018	0,0172	0,30				2,85	1,5	2,5
Angrenzende Länder												
1. Baudour (Belgien)	Sce. Elisabeth	3,60	95,00	0,05	1,35	–	578,0	0,290	7,8			
2. Spa (Belgien)	„ du Tonnelet	84,25	15,296	0,064	0,215	<1,25						
3. La Aliseda (Spanien)	„ St. Joseph	6,3	92,68	0,0046	1,015	–						
4. Panticosa (Spanien)	Sce. St. Augustin	0,85	97,36	0,0123	1,224	–	7433,2	0,342	75,477			
5. „ „	„ del Estomago	0,90	97,84	0,0378	1,22	–						
6. „ „	„ del Higado	0,36	97,83	0,0175	1,322	–	34,165	0,013	0,417			
7. Caldellas (Portugal)	„ Poço do Carvalo	–	96,40	0,017	1,143	23,24						
8. Luso (Portugal)		–	83,58	0,005	–	–						
Franz. Kolonien												
1. Hamman Mélouan (Alger.)	Sce. des Européens	6,50	92,184	0,043	0,973	–						
2. Antsirabe (Madagascar)	„ de l'Abbatoir	99,33	0,63	0,0004	0,011	8,8				1,45		
3. „ „	„ Perrier de la Bathie	99,19	0,77	0,0003	0,013	5,01				1,36		
4. „ „	„ Ranovisy	98,94	0,90	0,00004	0,015	0,36				1,38		
5. Antsirakély „	„ du Nord	98,53	1,37	0,0015	0,026	14,3				1,58		
6. „ „	„ du Sud	99,27	0,68	0,00005	1,012	0,86				1,40		
7. Antsiravory „		98,8		1,16		2,61						
8. Raimanandro „		97,33	2,51	0,0027	0,062	2,04				2,06		
9. Ramonafana sur Namorona „	„ de la Montagne	0,55	97,55	0,56	1,35	4,55				1,15		
10. Cilaos (Réunion)	„ Principale	99,08	0,87	0,0010	0,016	3,18				1,56		
11. „ „	„ Piscine Nr. 1	98,96	0,99	0,0012	0,017	1,6				1,45		
12. Hellbourg „	Sce. Principale	89,34	10,14	0,012	0,237	1,04				1,96		

Die Daten Moureus über die Quellen von Gastein siehe Tabelle 14, (S. 32) von Bath Tabelle 16 (S. 38).

sieht, daß zwischen Helium- und Emanationsgehalt kein Zusammenhang besteht. Merkliche Mengen Emanation (etwa 10 Proz.) bleiben im Wasser gelöst (s. Tabelle 11, S. 26).

3. **Italien.** Die Thermalquellen von Abano Bagni (bei Padua) sind schon 1895 von Nasini, Anderlini und Salvadori[169]) untersucht worden, wobei 1,5 Proz. Edelgas — hauptsächlich Argon, daneben aber auch Helium — gefunden wurden. In den Quellen von Casciana (Prov. Pisa) fanden Nasini und Porlezza[143a]) 0,82 Proz. Edelgas. Über die Thermalquellen im Krater von Agnano s. S. 50.

4. **England.** Seit der Entdeckung des Argongehalts der Quellgase von Bath durch Rayleigh und Ramsay[4]) und ihres Heliumgehalts durch Rayleigh[57]) ist das Quellgas von Bath wiederholt auf seinen Edelgasgehalt untersucht und als Quelle zur Darstellung von Helium und Argon benutzt worden. Rayleigh[146]) bestimmte den Brechungsindex des Edelgasgemisches aus dem Bathgas und berechnete daraus — unter Annahme des additiven Verhaltens — einen Gehalt von 0,12 Vol.-Proz. Helium und 1,38 Proz. Argon. Crookes[80]) wies zuerst 1898 darauf hin, daß im Bathgas auch Neon enthalten ist. Liveing und Dewar[70]) fanden, daß die Neonlinien im Spektrum der leichtflüchtigen Bestandteile des Bathgases schwächer als diejenigen des Heliums sind. (In der Luft ist das Verhältnis umgekehrt.) Nach einer späteren Bemerkung Rayleighs[1208]) fällt die gelbe Linie im Spektrum der Bathgase überhaupt nicht mit der Neonlinie D_5 zusammen; das Vorhandensein des Neons wurde aber von Dewar[1440]) nach seiner Adsorptionsmethode wieder bestätigt. Schließlich veröffentlichten 1912 Masson und Ramsay[148, 149]) eine ausführliche Analyse der Bathgase. Durch Fraktionierung über Holzkohle erhielten sie aus dem Edelgasgemisch etwa 70 ccm leichtflüchtiges Gas, das sie durch langsames Erwärmen der Kohle in drei Fraktionen zerlegten; die schwerste und mittlere bestanden spektral aus Argon und Neon, die leichteste aus Neon und Helium. Aus ihren Dichten wurde die Zusammensetzung berechnet. Die Ergebnisse findet man in Tabelle 16.

Tabelle 16.

Edelgasgehalt der englischen Quellen in Vol.-Proz.

Ort	Quelle	Gehalt			Beobachter
		He	Ne	Ar	
Bath	King's Well	0,12	?	1,38	Rayleigh[146])
"	"	0,03	0,23	0,73	Masson u. Ramsay[149])
"	"	0,174	·	1,131	Moureu[115])
"	"	0,16	·	—	McLennan[207])
Buxton		—	·	2	Rayleigh[57])
Middlebrough	Allhusen's Well	—	·	0,4	Kellas u. Ramsay[144])
Harrogate	Old Sulphur Well	0		7	Ramsay u. Travers[147])
Strathpeffer		0	·	2,2	" "
Middlebrough	Salzsoolen	—	·	1,24	Bedson u. Shaw[145])

Der Em-Gehalt des King's Well wird von Ramsay[148]) zu $33{,}65 \cdot 10^{-12}$ Curie in 1 ccm angegeben. Für die Gesamtergiebigkeit der drei Quellen von Bath (King's Well, Cross Bath und Hetling Bath) gibt er 0,5 cbm Helium und 3,8 cbm Neon jährlich.

Am auffallendsten ist in Tabelle 16 der hohe Neongehalt der Bathgase nach Masson und Ramsay; Ramsay sah darin (s. z. B.[B], S. 186) einen Beweis für die Entstehung des Neons durch radioaktiven Zerfall. Weder Moureu[115]) noch McLennan[304]), die das Bathgas später analysiert haben, erwähnen etwas über seinen außerordentlich hohen Neongehalt; es ist daher wahrscheinlich, daß die Bestimmung von Masson und Ramsay falsch ist. Auch die 7 Proz. Argon in Harrogate sind nicht zu glauben.

5. **Außereuropäische Länder.** In Tabelle 15 findet man die Analysen, die Moureu und Lepape[115]) und neuerdings Ch. Moureu, Lepape, H. Moureu und Geslin[149a]) an einigen in den französischen Kolonien in Afrika gelegenen Quellen gewonnen haben. Die Ergebnisse geben nichts Neues: auch hier eine angenäherte Konstanz des Verhältnisses $Ar:N_2$, auch hier relativer Heliumreichtum nur in einer „Stickstoffquelle", während die „Kohlensäurequellen" heliumarm bleiben.

In den Quellengasen von Japan fand Yamada[149b]) in fünfzehn Proben Heliumgehalte von 0,002 bis 0,2 Proz.; in zehn Proben war kein Helium zu entdecken.

Erdgase.

Die „trockenen" Gasausströmungen, die an manchen Stellen der Erdoberfläche — oft in Zusammenhang mit Erdölquellen — von selbst dem Boden entströmen, enthalten als Hauptbestandteil Stickstoff und Methan. Zu dieser Klasse von Naturgasen zählen wir auch die „schlagenden Wetter" der Kohlengruben sowie die bei Tiefbohrungen erschlossenen Gasquellen. Eine Sonderstellung nehmen die in Kalisalzlagern vorkommenden Gasquellen ein, insofern sie Wasserstoff als Hauptbestandteil aufweisen.

Wirklich heliumreiche Gasquellen dieser Art sind bis jetzt nur in Amerika bekannt; sie bilden die Grundlage der amerikanischen Heliumindustrie.

1. **Mitteleuropa.** Die Zahl der bekannten trockenen Gasquellen ist in Europa (Rußland nicht mitgerechnet) gering. Die bekannteste ist in Deutschland diejenige von Neuengamme bei Hamburg. Außerdem sind Gasquellen im Erdölgebiet von Siebenbürgen, Galizien und Elsaß bekannt. Grubengase und Gase aus Bohrlöchern sind in Deutschland nur ganz vereinzelt auf ihren Heliumgehalt geprüft worden. Die einzige Arbeit, die sich speziell mit dem Heliumgehalt und der Radioaktivität der Erdgase beschäftigt, ist diejenige von Czakó[151]); dazu kommt neuerdings die Arbeit von Gehlen[151a]).

Tabelle 17 (S. 40) enthält alle bis jetzt veröffentlichten Analysenergebnisse. Die von Erdmann analysierte Gasquelle brach 1904 beim Abbau der Kalisalze in Leopoldshall hervor.

Auch für die Erdgase gibt Czakó an, daß sie desto heliumreicher sind, je mehr Stickstoff sie enthalten, obwohl zwischen diesen Größen keine Proportionalität besteht.

Umfangreicher ist die Literatur über den Emanationsgehalt der Erdgase; in dieser Richtung sind die Grubengase sowie die Erdöle und in ihnen enthaltene Gase vielfach untersucht worden; wir können auf

Tabelle 17.

Trockene Gasquellen Mitteleuropas.

Beobachter	Ort	Quelle	Gehalt			Hauptbestand teil	Aktivität i. relativen Einheiten	Jahresergiebigkeit cbm He
			N_2 Proz.	Ar Proz.	He Proz.			
Voller und Walter[150])	Neuengamme	Gasquelle	—	ca. 0,05	ca. 0,015	CH_4	—	—
Sieveking u. Lautenschläger[123])	"	"	—	—	0,025	CH_4	—	—
Gehlen[151a])	"	"	—	0,037	0,016	CH_4	—	—
Czakó[151])	"	"	3,32	—	0,0141	CH_4	580	25000
"	Kissarmás (Siebenbürgen)	Bohrloch II	0,73		0,0014	CH_4	70	4380
"	Wels (Österreich)	Gasquelle	—	—	0,0089	CH_4	165	—
"	Zeche Gneisenau (Westfalen)	Grubengas	—	—	0,0067	CH_4	—	—
Gehlen[151a])	Ahlen (Westf.)	Gasquelle in einem Bach	—	0,08	0,19	—	—	—
"	Ascheberg (bei Münster)	Bohrloch	—	0,020	0,075	—	—	—
"	Oberg (bei Hannover)	Petroleumgas	—	0,011	0,002	—	—	—
"	Heide (Holstein)	Erdgas	—	0,485	0,001	—	—	—
"	Bujavice (Tschechoslowakei)	"	—	0,09	0,002	—	—	—
"	Mediasch (Tschechoslowakei)	"	—	0,02	0,003	—	—	—
"	Ratischkowitz (Tschechoslowakei)	"	—	0,025	0,004	—	—	—
"	Egbell (Tschechoslowakei)	"	—	0,05	0,0004	—	—	—
"	Göding (Tschech.)	"	—	0,006	0,004	—	—	—
Erdmann[152])	Leopoldshall	Gas aus Kalisalzlagern	—		0,17	H_2(83,6%)	—	2,5
Moureu[115])	Frankenholz	Grubengas	—	0,021	0,027	CH_4	—	3650

dieses Thema nicht näher eingehen und verweisen z. B. auf die Arbeiten von Hurmuzescu[153]) (rumänisches Erdöl), v. d. Borne[154]) (Grubengase im Saargebiet), Czakó[151]) (Erdgase von Neuengamme, Wels, Kissármás u. a. siebenbürgische und rumänische Erdölgase) sowie auf die neuere Arbeit von Ludewig und Lorenser[155]) über den Emanationsgehalt der Schneeberger Grubenluft. Die letzten Forscher fanden in der Grubenluft der Gruben von Schneeberg-Oberschlema sehr hohe Emanationsgehalte — bis $18{,}2 \cdot 10^{-12}$ Curie in 1 ccm. Die Gruben von Schneeberg liefern Kobalt, Wismut, früher auch Uran. In den schlagenden Wettern der Kohlengruben ist dagegen ein Emanationsgehalt nach v. d. Borne[154]) (vgl. unten die Resultate Moureus) kaum festzustellen.

2. **Frankreich und Belgien.** Das Vorhandensein des Argons im Grubengas von St. Etienne wurde schon 1896 von Schloesing[156]) entdeckt, der auch schon die Konstanz des Verhältnisses N_2:Ar feststellte und daraus Schlüsse auf die gleiche Zusammensetzung der atmosphärischen und der „fossilen" Luft zog. Die späteren ausführlichen Untersuchungen verdanken wir Moureu und Lepape[157—160]).

Folgende Tabelle 18 (S. 42) gibt die Zusammenstellung der Ergebnisse Moureus und einiger andern Beobachter.

Moureu konnte in allen nach dieser Richtung untersuchten Grubengasen und natürlichen Erdgasen auch Neon, Krypton und Xenon nachweisen; dagegen fand er im Grubengas der Steinkohlenbergwerke praktisch keine Emanation ($< 2 \cdot 10^{-14}$ Curie in 1 ccm); dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Messungen von v. d. Borne[154]) im Saargebiet. Es ist interessant, daß heliumhaltige Grubengase emanationsfrei sein können; diese Tatsache beleuchtet noch einmal den Unterschied im Werdegang und Auftreten der beiden gasförmigen Produkte des radioaktiven Zerfalls: des stabilen Heliums, das als fossiles Produkt durch geologische Perioden im Innern der Erde aufbewahrt wird, und dabei von der Stelle seiner Entstehung in fremde Formationen hinüberwandert, und der vergänglichen Emanation, die nur in nächster Nähe der sie erzeugenden radioaktiven Substanzen auftreten kann. Da die Kohle, ein Produkt organischen Ursprungs, nur äußerst schwach radioaktiv ist, sind auch die aus ihr ausströmenden Gase, wenn sie gleich beim Austritt aus der Kohle aufgefangen werden und durch keine fremden Gesteine hindurchgehen müssen, praktisch inaktiv.

Dagegen konnte der Emanationsgehalt der elsässischen Erdöle und Erdgase von Himstedt[161]) und Czakó[151]) leicht nachgewiesen werden; besonders viel Emanation war nach Czakó im Gas aus einer Tiefbohrung im Elsaß vorhanden, das auch am meisten Stickstoff und Helium enthielt (Tabelle 18, letzte Zeile). Infolge der hohen Löslichkeit der Emanation in Kohlenwasserstoffen bleibt ein großer Teil von ihr im flüssigen Erdöl gelöst.

Der Heliumgehalt der schlagenden Wetter ist nicht höher als 0,05 Proz.; da diese Gase aber äußerst stickstoffarm sind, so ergibt sich in einigen Fällen eine außerordentlich hohe Konzentration des Heliums im Rohstickstoff; sie erreicht im Falle des Grubengases von Agrappe 13 Proz. — der höchste bis jetzt in Naturgasen beobachtete Gehalt.

Die Gesamtmenge der durch Ventilation aus den Kohlengruben täglich entfernten schlagenden Wettern ist sehr groß — nach einer Angabe von Czakó[151]) handelte es sich z. B. für das Ruhrgebiet schon im Jahre 1898

Tabelle 18.

Edelgasgehalt der Erdgase in Frankreich und Belgien, nach Moureu [115] (Nr. 1–14) und Czakó [151] (Nr. 15 und 16).

Ort	Quelle	Zusammensetzung: Hauptbestandteil	Zusammensetzung: He Vol.-Proz.	Zusammensetzung: Ar Vol.-Proz.	Zusammensetzung: Ar + Ne im N_2 Vol.-Proz.	Ergiebigkeit: He cbm jährl.	Ergiebigkeit: Ar cbm jährl.	Verhältnis: $\frac{Ar}{N_2}$	Verhältnis: $\frac{Kr}{Ar}$	Verhältnis: $\frac{X}{Ar}$
Belgien										
1. Agrappe (Mons)	Grubengas	CH_4	0,050	0,003	14,33			0,82	1,3	2,1
2. Anzin	"	"	0,044	0,021	3,40	4380	2190	0,97	1	1,1
3. Lens	"	"	0,0003	0,0367	2,01			1,72	0,5	0,3
Frankreich										
4. Liévin	"	"	0,013	0,040	2,127			1,38	1,4	1,2
5. Spittel (Elsaß)	"	"	0,0023	0,0156	1,69	725	4800	1,248		
6. Wittelsheim (Elsaß)	Kalisalze (Theodorgrube)	H_2	0,009	0,029				0,914		
7. Lesquin (b. Lille)	Bohrloch	N_2	0,924	0,350		1359	514			
8. Vaux en Bugey	"	CH_4	0,095	0,019		20747	4219			
9. Molières	Gasquelle	"	0,008	0,0111						
10. St. Barthélémy en Goa	Fontaine Ardente	"	0,017	0,103						
11. Pechelbronn (Elsaß)	Naphthaquelle, Bohr. Nr. 1	"	0,008	0,032						
12. " "	" " " 457	"	0,015	0,154				1,681		
13. " "	" " " 2141	"	0,003	0,017		1,4	8	1,422		
14. " "	" " " 2183	"	0,004	0,019		4,7	22,8	1,443		
15. " "	" " " 220	"	0,0063	—						
16. Elsaß (?)	Tiefbohrung*	CH_4, N_2	0,038	—						

* Nach Moureu und Lepape soll sich diese Analyse auf die Quellgase der Thermalquelle von Pechelbronn (Nr. 72 in Tabelle 15) beziehen; jedoch stimmen die Analysendaten nicht überein.

Die Zahlen über das von Moureu analysierte Grubengas von Frankenholz (Pfalz) findet man in Tabelle 17 (S. 40).

um 1 200 000 cbm Methan täglich; wenn man für dieses einen mittleren Heliumgehalt von 0,01 Proz. annimmt, so erhält man die stattliche Menge von 120 cbm Helium im Tag oder 43 000 cbm jährlich.

3. **Italien.** Nasini, Anderlini und Salvadori[169]) haben eine natürliche Gasausströmung in Bagni della Porretta (Bolognesische Appeninen) untersucht und 88,49 Proz. CH_4 neben 9,67 Proz. N_2 gefunden, dieser soll 3 Proz. Argon enthalten.

Im Naturgas von Pisa fand McLennan[304]) kein Helium. Über die Gase vom Vesuv sowie andere heiße Gase und Dämpfe vulkanischen Ursprungs s. S. 48—52.

4. **England.** In einem Erdgas aus Heathfield (Sussex) fand McLennan[304]) 0,21 Proz. Helium. Als Ramsay 1915 die Frage der technischen Heliumgewinnung aufwarf, suchte er zunächst nach passenden Quellen in den englischen Grubengasen. Das Ergebnis der Untersuchung war negativ (s. z. B. die Berichte von Moore[300]) und McLennan[304])).

5. **Rußland.** Lukaschuk und Chlopin[162]) geben an, daß das Gas aus einer Tiefbohrung im Gouvernement Saratow 0,12 Proz. Helium enthielt. Weitere Daten, so z. B. über die Naphthagase vom Kaukasus, scheinen bis jetzt noch nicht veröffentlicht zu sein.

6. **Vereinigte Staaten.** Im Jahre 1903 brach in Dexter (Kansas) eine starke Gasquelle hervor; das Gas war schwer verbrennbar: es bestand zum größten Teil aus Stickstoff. Dieser ließ aber nach Funken mit Sauerstoff einen Rest zurück, der von Cady und McFarland[163]) als Helium erkannt wurde. Diese Forscher untersuchten daraufhin 1907 eine große Anzahl amerikanischer Erdgase. Tabelle 19 gibt die Ergebnisse dieser Untersuchung wieder.

Alle Quellen der Tabelle 19, mit Ausnahme der mit Nr. 37—41 bezeichneten, gehören demselben Revier an, das Kansas und die angrenzenden Gebiete von Oklahoma und Missouri umfaßt (Nr. 1, Fig. 3). Eine Parallelität im Auftreten von Helium und Stickstoff springt in Tabelle 19 sofort in die Augen. Die geographische Verteilung der Heliumquellen im untersuchten Revier zeigt einige Regelmäßigkeiten, so daß es möglich erscheint „Isohelien" zu ziehen, die einander annähernd parallel verlaufen. Senkrecht zu diesen Isohelien ändert sich der Heliumgehalt sehr schnell, z. B. beträgt er in Dexter 1,84 Proz. und in der 20 Meilen entfernten Arkansas City nur 0,16 Proz. Der Verlauf der Isohelien entspricht demjenigen der geologischen Formationen des Reviers.

Die nächste Untersuchung der amerikanischen Erdgase erfolgte 1917 bis 1918, als die Frage der technischen Heliumdarstellung von Ramsay und Moore (s. S. 84 und 150) aufgeworfen wurde. Cady und Moore[300]) analysierten die schon früher als stickstoffreich und ergiebig bekannten Gase von Petrolia (Texas) und fanden darin 0,93 Proz. Helium. Dieses Feld wurde zur Errichtung der Heliumwerke bestimmt; da man aber mit seinem baldigen Versiegen rechnen mußte, wurden von Rogers[164]) 325 andere Erdgase auf dem Gebiete der Ver. Staaten analysiert.

Das Ergebnis dieser ausführlichen Arbeit kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Es wurden fünf „Heliumgebiete" lokalisiert (s. Fig. 3). Das Gebiet Nr. 2, das auf der Grenze zwischen Kansas und Oklahoma liegt, ist schon aus der Arbeit von Cady und McFarland bekannt („Mid-Continent-Region"). Dieses Gebiet enthält die heliumreichsten Quellen (bis

Tabelle 19.

Zusammensetzung amerikanischer Erdgase nach Cady und McFarland[103]), in Vol.-Proz.

Ort und Quelle	Staat	N_2	CH_4	He
1. Dexter, Discovery Well	Kansas	82,70	14,85	1,84
2. „ , Greenwell Well	„	82,87	14,33	1,64
3. Eureka (new field)	„	46,40	51,80	1,50
4. „ , Stadtleitung	„	46,40	51,40	1,42
5. Fredonia	„	16,40	82,85	0,616
6. Elmdale	„	12,13	78,60	0,56
7. Moline	„	24,85	74,10	0,51
8. Burlington	„	10,60	85,50	0,495
9. New Albany	„	9,84	89,10	0,49
10. Lawrence Deep Well	„	17,22	81,40	0,46
11. Olathe	„	15,10	84,40	0,40
12. Garnett	„	4,61	94,30	0,37
13. Eudora	„	10,20	88,60	0,27
14. Parsons (Wilson Co.)	„	3,74	91,90	0,27
15. Buffalo	„	2,46	96,20	0,27
16. Altoona	„	3,97	92,00	0,263
17. Augusta	„	12,44	79,10	0,25
18. Chanute	„	4,96	94,70	0,24
19. Moran	„	6,35	92,00	0,214
20. Peru	„	2,39	81,70	0,19
21. Jola	„	5,08	94,50	0,183
22. Lawrence Gasleitung der Kansas Nat. Gas Co. 16. V. 06	„	1,57	98,06	0,17
23. Lawrence Gasleitung der Kansas Nat. Gas Co. 23. X. 06	„	1,88	98,00	—
24. Lawrence Gasleitung der Kansas Nat. Gas Co. 12. XII. 06	„	2,60	94,30	0,17
25. Arkansas City	„	6,39	81,10	0,159
26. Blackwell	Oklahoma	5,19	83,40	0,16
27. Humboldt	Kansas	2,98	94,00	0,14
28. Jola	„	6,97	91,50	0,132
29. Erie	„	4,15	90,30	0,13
30. Neodesha	„	—	—	0,106
31. Bonner Springs	„	2,36	97,18	0,104
32. Altamont Gasleitung	„	2,69	95,70	0,080
33. Caney	„	6,46	92,40	0,08
34. Sheffield, Mo.	Missouri	5,43	92,90	0,041
35. Kansas City, Mo.	Kansas	3,65	87,20	0,013
36. Paola	„	0,88	98,00	0,0093
37. Butler	Ohio	12,38	70,00	0,15
38. Marion	Indiana	6,66	77,40	0,167
39. Morgantown	W. Virginia	3,60	88,10	0,009
40. Jennings	Louisiana	5,76	88,40	Spur.
41. Los Angeles	California	6,31	83,70	0,00

2,13 Proz. He). Die Gasquellen in diesem Gebiet sind aber schon lange Zeit ausgebeutet worden; ihre Ergiebigkeit war schon 1918 nur noch gering.

Das zweite Heliumgebiet liegt weiter südlich (Nr. 1 auf Fig. 3), auf der Grenze zwischen Oklahoma und Texas. Der Heliumgehalt ist nicht so hoch (bis 1,2 Proz.), die Ergiebigkeiten dagegen höher. Die größten Mengen Helium lieferten hier 1918 die im nördlichsten Teil des Gebiets gelegenen Petrolia-Quellen.

Auch zwischen den beiden Gebieten Nr. 1 und 2 gibt es in Oklahoma zahlreiche Quellen mit 0,1—0,5 Proz. He, desgleichen in den weiter östlich gelegenen Staaten Arkansas, Missouri, Louisiana, Kentucky, Indiana, Vir-

ginia, Ohio, New York und Pennsylvania (vgl. die einer Arbeit von Moore[292]) entnommene Tabelle 20). Insbesondere befindet sich im Staate Ohio (im Appalachian-Ölbecken) eine Gruppe heliumreicher Quellen in Vinton County (Nr. 3 auf Fig. 3), die bis 0,5 Proz. He enthalten und sehr ergiebig sind.

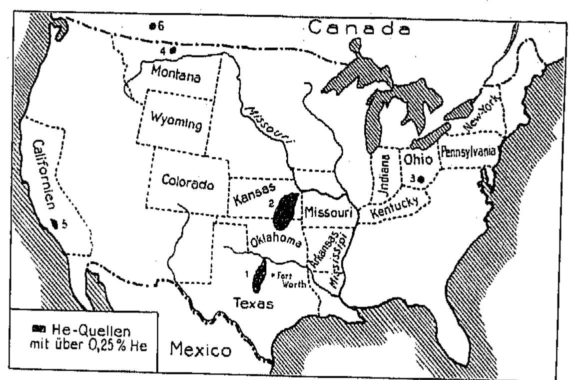


Fig. 3. Heliumquellen in den Vereinigten Staaten.

Das Heliumvorkommen Nr. 4 im Staate Montana (0,27 Proz. He) scheint mit dem kanadischen Vorkommen im Staate Alberta (Bow-Island Quellen, S. 48, Nr. 6 auf der Karte) im Zusammenhang zu stehen.

Die Heliumquelle Nr. 5, im Bezirk Ventura (Kalifornien), die 0,31 Proz. He führt, steht vereinzelt da; denn die übrigen zahlreichen Gas-

Tabelle 20.

Heliumgehalt amerikanischer Erdgase nach Moore[292]).

Staat	Bezirk	Feld	Zusammensetzung in Vol.-Proz.					
			N_2	CH_4	C_2H_6 usw.	O_2	CO_2	He
Kansas	Chautauqua	Rogers	43,69	54,20	0,00	0,83	0,00	1,28
Texas	Clay	Petrolia	31,13	56,85	10,33	0,54	0,25	0,90
Oklahoma	Osage	Pearson	39,59	59,33	0,00	0,45	0,00	0,63
Kansas	Butler	Augusta	11,08	74,74	12,92	0,57	0,19	0,50
"	Montgomery	Big Bell	21,49	72,23	5,10	0,69	0,08	0,41
Tennessee	Scott	Gleen Mary	3,22	63,86	31,73	0,65	0,18	0,36
New York	Genesee	Pavilion	2,56	87,96	8,68	0,49	0,00	0,31
Arkansas	Sebastian	Williams and Kiblew	1,40	97,98	0,00	0,36	0,00	0,26
Indiana	Randolph	Southwest	8,78	73,49	16,86	0,48	0,16	0,23
Texas	Stephens	Breckenridge	13,50	76,48	19,68	0,12	0,00	0,21
Louisiana	Ouachita	Monroe	1,07	98,02	0,00	0,67	0,06	0,18
Kansas	Franklin	Peoria	0,08	98,55	0,00	0,71	0,49	0,17
Oklahoma	Okmulgee	Henryetta	2,63	78,19	18,43	0,57	0,04	0,14
Kentucky	Floyd	Beaver Creek	0,37	77,55	21,13	0,66	0,16	0,13
Pennsylvania	Green	Wagnesburg	1,73	82,81	14,49	0,87	0,00	0,10
W. Virginia	Kanawha	Clendenin	1,75	93,20	4,31	0,32	0,32	0,10
Texas	Eastland	Eastland	3,31	87,42	9,19	0,00	0,00	0,08
Oklahoma	Nowata	Ludovici-Celadon	2,67	96,54	0,00	0,66	0,09	0,04
Wyoming	Niobrara	Lance Creek	0,92	69,06	29,19	0,63	0,20	Spur.
Colorado	Rio Blanco	White River	0,58	97,36	1,75	0,16	0,15	"
California	Fresno	Coalinga	—	—	—	—	—	"

quellen in Kalifornien enthalten so gut wie gar kein Helium. Auch die ergiebigen Gasquellen von Wyoming und Colorado enthalten praktisch kein Helium (Tabelle 20).

Eine ausführliche Diskussion der geologischen Struktur der heliumführenden Becken s. in der Arbeit von Rogers. Die Heliumquellen im Osten der Vereinigten Staaten liegen in dem Gebiet, das etwa 60 Proz. der Weltproduktion an Erdöl liefert. Das Helium entspringt den erdölführenden, dem Carbon (Pennsylvanische Formation) angehörenden Sandschichten, kommt aber z. B. in Petrolia aus größeren Tiefen, als das Öl selbst (S. 30). Die Gasquellen, die im Westen Amerikas aus kretazäischen und tertiären Formationen entspringen, sind heliumarm (mit Ausnahme der oben erwähnten Heliumvorkommen Nr. 4 und 5).

Nach Lind[115b]) und Moore[300]) sind die Untersuchungen der Erdgase durch das Bureau of Mines unter der Leitung von Moore und Seibel auch nach dem Kriege fortgesetzt worden, so daß bis 1925 etwa 1500 Gasproben analysiert wurden (Lind). Die vollständigen Analysenergebnisse scheinen aber bis jetzt noch nicht veröffentlicht zu sein. Moore[300]) teilt nur folgende statistische Daten mit:

Tabelle 21.

Ergebnisse der Untersuchung amerikanischer Erdgase nach Moor[300]).

Staat	Zahl der untersuchten Bezirke	He-Gehalt in Vol.-Proz.		Staat	Zahl der untersuchten Bezirke	He-Gehalt in Vol.-Proz.	
		Mittel	Max.			Mittel	Max.
1.	3	0,13	0,26	13.	1	0,17	0,17
2.	7	0	0,11	14.	15	0,30	0,55
3.	5	0,20	1,04	15.	24	0,23	1,04
4.	2	0,08	0,12	16.	10	0,17	0,17
5.	9	0,34	0,61	17.	2	0,03	0,04
6.	17	0,76	2,13	18.	1	0,35	0,36
7.	15	0,15	0,43	19.	26	0,43	1,73
8.	9	0,04	0,19	20.	2	—	Spur.
9.	2	0,02	0,04	21.	3	0,05	0,12
10.	4	0,08	0,27	22.	2	0,03	0,06
11.	1	Spur.	Spur.	23.	10	0,01	0,10
12.	13	0,11	0,31				

Nach Lind[115b]) weisen 20 Proz. der analysierten Gase keine Spuren Helium auf; 50 Proz. enthalten über 0,01 Vol.-Proz. und 1 Proz. über 1 Vol.-Proz. Helium. Aus Tabelle 21 ist ersichtlich, daß 23 Staaten erschöpfend untersucht worden sind. Die früheren Ergebnisse über die geographische Verteilung des Heliums haben sich bestätigt. Der Westen ist „bis auf zwei seltsame Flecken" heliumarm. Im Osten fängt das He-Gebiet in Texas an und zieht sich nach NO über Osage in Oklahoma, den südöstlichen Teil von Kansas, und Illinois, Indiana, Ohio und Pennsylvania bis New York hin, um dann über West Virginia und Kentucky zurückzukommen. Die Vereinigung von Helium mit Stickstoff bleibt in allen Fällen gewahrt; nur die Quelle Woodside Well in Utah enthält fast keinen Stickstoff und >1 Proz. Helium.

Die Angaben über die Ergiebigkeit der einzelnen Felder sowie über die von geologischer Seite geschätzten Gesamtvorräte an Helium wer-

den im allgemeinen geheimgehalten. Folgende Zahlenangaben finden sich in den Berichten von Rogers[164]), Moore[292, 300]), Lind[115 b]), Lepape[301]):

Gesamtergiebigkeit aller amerikanischen Erdgasquellen wurde von Rogers und Moore[292]) zuerst auf etwa $10 \cdot 10^6$ cbm jährlich geschätzt. Neuerdings gibt Moore[300]), anscheinend auf Grund der seitdem erfolgten Untersuchung weiterer Erdgase eine etwa doppelt so große Zahl an ($17-18 \cdot 10^6$ cbm jährlich, s. Tabelle 13, S. 30).

Die „Ergiebigkeit" eines einzelnen Feldes ist eine sehr schwankende Größe. Die Gasquellen sind Ausströmungen von Gasansammlungen, die durch Bohrung erschlossen wurden; die aus einer offenen Quelle ausströmende Gasmenge (open flow) fällt rasch mit der Zeit, da der Druck im gastragenden Sand abnimmt. Durch Regulierung des Druckes, unter dem die Gasentnahme geschieht (zuerst Überdruck, zum Schluß evtl. Unterdruck), kann der Gasstrom ausgeglichen und die Lebensdauer des Feldes verlängert werden. Für Petrolia wurde die Gasmenge, die 1907, als die Bohrungen anfingen, im Feld vorhanden war, zu $3{,}5 \cdot 10^9$ cbm errechnet; bei 1 Proz. He-Gehalt hätte das $3{,}5 \cdot 10^7$ cbm Helium entsprochen. Davon war 1918 die größte Menge bereits verbraucht. Es wurden damals etwa $1{,}5-3{,}0 \cdot 10^8$ cbm Gas ($1{,}5-3 \cdot 10^6$ cbm Helium) jährlich entnommen. Wie Lepape[301]) mitteilt, wurde die Entnahme 1919 nach einem Vertrag mit der amerikanischen Regierung auf $0{,}9 \cdot 10^6$ cbm Helium jährlich eingeschränkt. Nach Moore[300]) schwankt die Ergiebigkeit des Petroliafeldes in den letzten Jahren, da es der Erschöpfung nahe ist; es müssen immer neue Quellen in Betrieb genommen werden, die jedesmal nach kurzer Zeit versiegen.

Es sei erwähnt, daß bis 1926 auf den Heliumwerken von Fort Worth nach Moore[300]) insgesamt nur etwa 70000 cbm Helium gewonnen worden sind (ausführliche Daten s. S. 86).

Die Vorräte an Helium sollen nach Moore[300]) in den Ver. Staaten noch sehr groß sein. In der nächsten Nähe von Petrolia sind noch reiche Felder vorhanden. (In Zeitungsnachrichten wurde 1925 von einem Naconafeld gesprochen, das den Heliumwerken von Fort Worth noch näher liegt als Petrolia und deren Bedarf auf 10 Jahre hinaus zu decken imstande wäre.) Moore[300]) gibt weiter an, daß die Heliumvorräte in einem der untersuchten Felder auf etwa $3 \cdot 10^9$ cbm, in einem andern auf etwa die doppelte Menge geschätzt werden.

7. **Canada.** Auch Canada verfügt über heliumreiche Erdgasquellen. Ihre Untersuchung begann 1915, als in England eine „Administration on the He-Content of the natural gases" gebildet wurde; sie wurde von McLennan und seinen Mitarbeitern ausgeführt. Die Ergebnisse findet man zusammengestellt in einem Bericht McLennans[166]) sowie in seinem Vortrag vor der Chemical Society[304]). Die reichsten Quellen finden sich in den Staaten Ontario und Alberta. Tabelle 22 (S. 48) gibt die wesentlichen Resultate wieder.

Die Quelle von Hamilton gibt viel weniger Gas als diejenige von Calgary. An der ersten wurde 1918 in Hamilton eine Versuchsanlage zur Heliumgewinnung aufgestellt, der nachher eine größere Anlage in Calgary folgte.

Neuerdings wurde von Elworthy eine wiederholte Durchsicht der

Tabelle 22.

Heliumgehalt der canadischen Erdgase nach McLennan[166, 304]).

Ort	Quelle	N_2 Vol.-Proz.	CH_4 Vol.-Proz.	Höhere Kohlenwasserstoffe Vol.-Proz.	He Vol.-Proz.	Ergiebigkeit cbm He jährl.
Hamilton (Ontario)		8	80	12	0,34	
Calgary (Alberta)	Hauptgasleitung von Bow-Island.	11,2	87,6	0,9	0,33	ca. 28000
" "	Eine von den Bow-Island-Quellen	6,14	91,6	1,9	0,36	
Moncton (Neu-Braunschweig)	Erdgas	12,8	80	7,2	0,004	

kanadischen Erdgase vorgenommen, deren Ergebnisse nach McLennan[166a]) folgendermaßen lauten:

Staat Alberta: He-Gehalt der Erdgase 0,1—0,34 Proz.
„ Neu-Braunschweig höchstens 0,064 Proz.
„ Ontario
1. Bez. Lambton, Kent, Essex „ 0,15 Proz.
2. „ Brant, Haldiman, Lincoln, Welland 0,25—0,35 Proz.
3. „ Norfolk 0,4—0,5 Proz.
4. „ Peel (Inglewood) 0,8 Proz.

Die zuletzt angeführte Zahl bezieht sich auf drei Gasausströmungen, die zusammen mindestens 3000 cbm Helium jährlich liefern; sie sollen für das Laboratorium der Universität Toronto ausgenutzt werden.

Der Emanationsgehalt der amerikanischen Naturgase wurde schon 1904 von Burton[167]) an Naphthagasen und im selben Jahr von McLennan[168]) an kanadischen Naturgasen von Ontario festgestellt.

In den Erdgasen aus anderen britischen Besitzungen in Amerika (Trinidad, British Columbia) sowie aus Peru konnte McLennan[304]) keine nennenswerte Heliumkonzentrationen entdecken.

8. **Asien, Afrika, Australien.** Wie Lepape[301]) mitteilt, sind die japanischen Erdgase nach einer 1926 veröffentlichten Untersuchung von Kano und Yamaguti „heliumarm".

Die Gase der Petroleumquellen von Java untersuchte Clay[168a]); der Heliumgehalt betrug höchstens 0,002 Proz.

In der Gasquelle von Hurghoda (Ägypten) fand Harris[168b]) 0,005 Proz. Helium.

McLennan[304]) fand in einer Reihe von Gasen aus den heißen Quellen Neuseelands nur sehr geringe Heliummengen (höchstens 0,077 Proz.).

Vulkanische Gase.

Die Zusammensetzung der vulkanischen Gase ist viel verwickelter und schwankender als diejenige anderer Naturgase; sie enthalten außer N_2 und CO_2 oft größere Mengen O_2, H_2, weiter H_2S, HF, HCl, SO_2, CO, CH_4. Des weiteren ist die Entnahme der vulkanischen Gase meist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, so daß eine mehr oder weniger starke

Verunreinigung mit Luft oft nicht ausgeschlossen ist, und die Analysendaten entsprechend unsicher werden. Auch wenn die Entnahme der Gase einwandfrei erfolgt ist, bleibt die Frage offen, inwiefern ihre Zusammensetzung derjenigen der „primären" dem Magma entströmenden Gase entspricht. Für die Beurteilung des Ursprungs des vulkanischen Stickstoffs wären ausgedehnte Bestimmungen seines Argongehalts von wesentlicher Bedeutung. Bei den meisten diesbezüglichen Analysen ist aber der Edelgasgehalt nicht berücksichtigt worden.

Allen[182]) gab 1922 eine Zusammenstellung von 318 Analysen der vulkanischen Gase in verschiedenen Erdteilen, auf die wir bezüglich weiterer Einzelheiten verweisen müssen. In Tabelle 23 sind diejenigen Analysen zusammengestellt, bei denen die Edelgase berücksichtigt worden sind. Die Analysen Nr. 1—43 beziehen sich auf getrocknete Gase, Nr. 4—9 auf solche, aus denen außer H_2O auch die sauren Bestandteile (CO_2, H_2S usw.) entfernt worden sind. Im natürlichen Gas bildet Wasser fast stets den überwiegenden Bestandteil.

Die Betrachtung der Tabelle 23 lehrt:

a) Der Heliumgehalt vulkanischer Gase ist in allen Fällen gering; den höchsten Wert (0,0826 Proz.) weist eine Thermalquelle im erloschenen Krater von Agnano (Phlegräische Felder) auf; nach Piutti und Boggio-Lera[174]) ist in den von ihnen untersuchten Fumarolen der Heliumgehalt desto kleiner, je höher die Temperatur der Gase. Absolut heliumreiche vulkanische Gase sind unbekannt, wohl aber solche mit einem hohen Heliumgehalt im Stickstoff (vgl. S. 88).

McLennan[304]) fand in heißen Quellen von Neuseeland kein Helium; desgleichen Moore[292]) in den Geysern vom Yellowstone-Park in den Ver. Staaten.

b) Bezüglich des Argongehalts unterscheiden sich die Gase aus dem Lavasee in Kilauea scharf von allen übrigen analysierten Gasproben. Während in den letzteren der Ar-Gehalt im Stickstoff in den „üblichen" Grenzen (0,455 bis 2,96 Proz.) schwankt (vgl. Tabelle 12), treffen wir in den Kilaueagasen ganz enorme Schwankungen — von 0 bis 20 Proz. — an. Man muß also annehmen, daß im Lavasee ein Teil des zum Argon gehörigen Stickstoffs auf irgendwelche Weise gebunden wird, um dann an andern Stellen (oder zu anderer Zeit) wieder zu entweichen.

Von dieser Ausnahme abgesehen, erscheint der vulkanische Stickstoff stets vom Argon begleitet. Das heißt, daß dieser Stickstoff atmosphärischen Ursprungs ist — äußeren oder fossilen, ist eine andere Frage —, und nicht etwa durch Zersetzung von Nitriden entstanden sein kann.

Es ist noch zu erwähnen, daß Nasini, Anderlini und Salvadori[170]) im Spektrum der Solfataren von Pozzuoli die grüne Coroniumlinie entdeckt zu haben glaubten. In einer späteren Untersuchung haben aber Piutti und Boggio-Lera[174]) keine unbekannten Linien im Spektrum dieser Gase beobachten können.

Auf die Frage nach der Radioaktivität vulkanischer Produkte können wir hier nicht eingehen. Von den in Tabelle 23 angeführten Untersuchungen über den Edelgasgehalt vulkanischer Gase haben diejenigen von Porlezza und Norzi[175]) (soffioni) und von Prytz und Thorkelsson[178, 179]) (Isländische Geyser) sich auch mit der Bestimmung der Emanation beschäftigt. Weitere Literatur s. z. B. in Ramsay und Rudorf[B]), S. 312.

Tabelle 23.

Edelgasgehalt vulkanischer Gase und Dämpfe.

Beobachter	Jahr	Quelle	Temperatur der Quelle °C	Zusammensetzung in Vol.-Proz.						
				CO_2	N_2	O_2	Sonstige Bestandteile	Ar	He	Ar in N_2
Vesuvgegend										
1. Nasini, Anderlini und Salvadori[171])	1895/98	Fumarole	–	0,42	78	19,7		0,62	–	0,8
2. Gautier[172])	1909	"	300°	2,95	79,23	16,54	CO, H_2	1,09	(Ne)	1,36
3. " [173])	"	Thermalquelle im Krater von Agnano	–	96,52	2,87	0,41		0,028	(He, Ne, Kr)	0,99
4. Piutti u. Boggio-Lera[174])	1924	"	70°	–	99,0	Spur.		0,904	0,0826	0,913
5. " " "	"	Fumarole	350°	–	91,84	7,14		1,00	0,00389	1,089
6. " " "	"	"	145°	–	86,4	12,75		0,815	0,00583	0,944
7. " " "	"	"	100°	–	99,36	–		0,6264	0,0118	0,455
8. " " "	"	"	78°	–	98,95	–		1,015	0,0287	1,052
9. " " "	"	Solfatare von Pozzuoli	140°	–	79,72	9,65	H_2, CH_4	0,89	0,01703	1,194
Toscana.										
10. Nasini, Anderlini und Salvadori[169])	1895	Borhaltige Soffionen von Larderello	–	92	1,5	–	H_2S, CH_4	0,029	0,014	1,93
11. Porlezza und Norzi[175])	1911	"	–	92,2	1,35	–	$8 \cdot 10^{-12}$ Curie Em im ccm	0,0245	0,0155	1,78
Westindische Inseln.										
12. Moissan[176])	1902	Fumarole am Mont Pelée (Martinique)	400°	15,4	34,94	13,7	H_2, CO, CH_4	0,71	–	1,27
13. " [177])	1904	Fumarole du Nord (Gouadeloupe)	96°	52,8	36,07	7,5	H_2S	0,73	–	1,98
14. " [177])	"	Fumarole Napoléon (Gouadeloupe)	–	69,5	22,34	2,7	H_2S	0,68	–	2,96

Island.

15. Kellas und Ramsay[144])	1895	Eine heiße Quelle	–	–	–	–		1,14	0	–
16. Prytz u. Thorkelsson[178])	1905	Gunnhild arhver	–	–	–	–		1,8	Wenig	–
17. " "	"	Krisuvik	–	–	–	–		0,3	"	–
18. " "	"	Reykjafoß	–	–	–	–		1,5	"	–
19. " "	"	Blesi	–	–	–	–		0,8	"	–
20. Thorkelsson[179])	1910	Reykir Nr. 1	62⁰	–	98,49	–		1,48	0,0132	1,48
21. "	"	" Nr. 2	66,5⁰	–	98,36	–		1,60	0,0140	1,60
22. "	"	" Nr. 5	17,3⁰	–	98,34	–		1,61	0,0146	1,61
23. "	"	Hveravellir Nr. 2	95⁰	79,5	16,5	–	CH_4, H_2S	0,294	0,0050	1,75
24. "	"	" Nr. 25	81⁰	77,8	20,6	0,2	CH_4	0,441	0,0063	2,10
25. "	"	Grafarbakki Nr. 1	96⁰	6,4	90,0	1,1	CH_4	1,68	0,0104	1,83
26. "	"	" Nr. 2	97,5⁰	3,7	93,4	–	H_2S, CH_4	2,15	0,0105	2,25
27. "	"	Langarás Nr. 1	96⁰	–	97,4	–	CH_4	1,93	0,0104	1,94
28. "	"	" Nr. 3	93⁰	–	97,4	–	CH_4	2,10	–	2,11
29. "	"	Hengill Nr. 1	94,5⁰	73,4	1,8	–	CH_4, H_2, H_2S	0,0113	0,00059	0,62
30. "	"	" Nr 3	91⁰	67,0	3,9	–		0,088	0,0020	2,21

Alaska.

31. Allen und Zies (s. [182]))	1922	Katmai, Ten Thousand Smokes: Nova Rupta	403⁰	38,1	24,09	5,1	CO, CH_4, viel H_2S	0,31	–	1,28
32. "	"	" "	414⁰	30,8	15,73	2,0	"	0,17	–	1,07
33. "	"	" "	290⁰	72,0	8,10	1,0	"	0,10	–	1,22
34. "	"	" Upper Valley	96⁰	14,8	11,62	0,8	(71% H_2S)	0,18	–	1,53
35. "	"	" "	253⁰	20,6	9,48	1,1	(71% H_2S)	0,12	–	1,25
36. "	"	" Broken Mt Valley	122⁰	3,6	88,41	0,2	CO, CH_4, H_2S	0,99	–	1,11
37. "	"	" "	98⁰	10,2	3,95	0,3	(84,7% H_2S)	0,05	–	1,25
38. "	"	" Knife Creek Valley	440⁰	33,6	9,26	0,4	(54% H_2S)	0,14	–	1,49

Hawaii.

39. Day und Shepherd[180, 180a])	1913	Kilauea-Krater, Lavasee	–	23,8	63,3		CO, H_2	0	–	0
40. "	"	"	–	58,0	29,8		CO, H_2, SO_2	0	–	0
41. "	"	"	–	62,3	13,8	H_2O	CO, H_2, SO_2	0	–	0
42. "	"	"	–	59,2	29,2	Vol.-	CO, H_2	0	–	0
43. "	"	"	–	73,9	11,8	Proz.	CO, H_2	0	–	0
44. Shepherd[181–181b])	1919/21	"	–	33,48	12,88	17,97	CO, H_2, Cl_2, SO_2 (bis 30%), S, SO_3	0,45	–	3,38
45. "	"	"	–	11,12		77,50		0,51	–	–
46. "	"	"	–	1,97	3,50	89,77		0,07	–	1,96
47. "	"	"	–	17,25	5,88	64,18		0,18	–	2,97

Tabelle 23 (Fortsetzung).

Beobachter	Jahr	Quelle	Zusammensetzung in Vol.-Proz.					
			H_2O	CO_2	N_2	Sonstige Bestandteile	Ar	Ar in N_2
48. Shepherd[181–181b]	1919/21	Kilauea-Krater, Lavasee	75,08	15,27	0,87	CO, H_2, Cl_2, SO_2, S, SO_3	0,14	13,87
49. ″	″	″	59,57	8,37	8,92		0,29	3,15
50. ″	″	″	89,93	1,54	2,44		0,39	13,87
51. ″	″	″	80,31	6,63	2,37		0,56	19,11
52. ″	″	″	84,98	6,79	2,33		0,00	0,0
53. ″	″	″	78,71	0,87	20,01		0,00	0,0
54. ″	″	″	36,18	47,68	2,41		0,14	5,4
55. ″	″	″	50,88	16,44	15,03		0,21	1,3
56. ″	″	″	61,56	20,93	4,13		0,31	6,9
57. ″	″	″	97,09	1,42	0,68		0,05	6,8
58. ″	″	″	67,52	16,96	3,35		0,66	13,9
59. ″	″	″	76,84	14,81	2,91		0,00	0,00
60. ″	″	″	73,89	11,53	6,20		0,16	2,5
61. ″	″	″	66,25	18,03	3,11		0,08	2,5
62. ″	″	″	79,31	11,61	1,29		0,04	3,0
63. ″	″	″	61,88	17,55	4,50		0,12	2,6
64. ″	″	Mauna Loa, Lavafluß	75,44	3,84	16,80	H_2, SO_2, SO_3, CO,	0,58	3,34
65. ″	″	″	67,43	6,42	15,39	″	0,42	2,66

IV. Vorkommen der Edelgase in Mineralien.

Allgemeine Ergebnisse.

1. **Helium.** Für Helium spielt das Vorkommen in Mineralien eine äußerst wichtige Rolle; im Laboratorium bilden heliumreiche Mineralien das bequemste Material zur Darstellung dieses Gases.

Schon die ersten Untersuchungen über heliumhaltige Mineralien (Lockyer[31, 34a, 183, 184]), Ramsay, Collie und Travers[56]), Ramsay[48])) haben gezeigt, daß Helium mit bestimmten Elementen — Uran und Thorium — assoziiert ist (zuerst meinten Ramsay, Collie und Travers auch Yttrium zu solchen Elementen zählen zu müssen). Als später die radioaktiven Vorgänge entdeckt wurden, sprachen Rutherford und Soddy[65]) auf Grund dieser Beobachtung die Vermutung aus, Helium könne ein Produkt des radioaktiven Zerfalls sein. Die Versuche von Ramsay und Soddy[529]) haben diese Vermutung zunächst an Radiumsalzen direkt bestätigt, und Strutt[547]) gelang es 1910, auch an natürlichen, vollständig entgasten Uran- und Thoriummineralien — (Thorianit und Pechblende) — die dauernde Neubildung von Helium nachzuweisen. Es hat sich eine allgemeine Parallelität zwischen dem Uran- bzw. Thoriumgehalt einerseits und dem Heliumgehalt andererseits gezeigt. Eine Proportionalität ist aber im allgemeinen wegen der verschieden langen Akkumulationszeit des Heliums in Mineralien verschiedener geologischen Schichten sowie wegen des unvermeidlichen Verlusts in die Umgebung ausgeschlossen. Es sind gerade die Abweichungen von der Proportionalität von besonderer Bedeutung, indem sie — wie zuerst Rutherford[552]) gezeigt hat — zu einer Berechnung des Alters heliumhaltiger Mine-

ralien führen können (S. 61 und 178). Im Zusammenhang mit diesem letzten Problem ist besonders von Strutt eine große Anzahl Untersuchungen über den Heliumgehalt der verschiedensten Gesteine und Mineralien ausgeführt worden (s. Tabelle 30).

Es sind einige Fälle bekannt, in denen der Heliumgehalt bestimmter Mineralien schwer durch die vorhandene Menge radioaktiver Elemente zu erklären ist (s. S. 64); diese wenigen noch nicht ganz geklärten Fälle werden aber nicht den allgemeinen Schluß beeinflussen können, nach dem das mineralische Helium als ein Produkt der bekannten radioaktiven Umwandlungen in der Uran-, Actinium- und der Thoriumreihe angesehen werden muß.

2. **Argon, Neon, Krypton, Xenon.** Von den andern inaktiven Edelgasen ist nur Argon einwandfrei in vielen Mineralien nachgewiesen worden; in stark radioaktiven Mineralien verschwindet es neben Helium ganz, dagegen sind die Mengen dieser beiden Edelgase in eruptiven Gesteinen und in einigen Silikaten ungefähr von derselben Größenordnung. Da gerade diese Gesteine auch Stickstoff enthalten, so ist das Argonvorkommen in ihnen nicht weiter verwunderlich; quantitative Vergleiche des Verhältnisses N_2:Ar mit demjenigen in der Luft, wie sie bei Naturgasen besonders Moureu angestellt hatte, stehen allerdings noch aus. Diese wären aber z. B. in Hinblick auf die S. 30 schon erwähnte Theorie von Lind[115b]) von besonderm Interesse. Nach dieser Theorie sollte der freie Stickstoff in Mineralien ein Produkt der Zersetzung von Nitriden durch α-Strahlen sein; auf diese Weise könnte die Parallelität im Auftreten von Stickstoff und Helium in Erdgasen erklärt werden. Mit dieser Theorie — und ebenso mit einer bei Lind erwähnten Hypothese von Foote, die eine radioaktive Stickstoffbildung nach der Gleichung $1\,U \longrightarrow 17\,N$ annimmt — wäre das regelmäßige Auftreten von Argon und andern inaktiven Edelgasen im mineralischen Stickstoff unvereinbar.

3. **Emanation.** Die Menge der Emanation entspricht stets dem Gehalt des Minerals an Radium und Thorium; die Austreibung der Emanation und ihre elektrometrische Bestimmung bildet die übliche Methode zur Bestimmung der Radioaktivität der Gesteine. Wir können auf die umfangreiche diesbezügliche Literatur nicht eingehen, und teilen nur in Tabelle 24 kurz die wesentlichsten Ergebnisse mit.

Der Ra- und Th-Gehalt ist nach dieser Tabelle in eruptiven Gesteinen höher als in sedimentären, und in sauren höher als in basischen. Da aber die radioaktiven Elemente in der Hauptmenge gewöhnlich nicht im Gestein selbst, sondern in akzessorischen Mineralien angesammelt sind, so schwanken die Ergebnisse der auf einzelne Gesteinsarten bezüglichen Beobachtungen stark, je nach der Höhe des Gehaltes an diesen akzessorischen Mineralien; aus diesem Grunde haben auch die oben zusammengestellten Mittelwerte nur eine orientierende Bedeutung.

Weiteres Material und Literaturangaben über die Radioaktivität verschiedener Gesteine und Mineralien findet man in den Zusammenstellungen von v. d. Borne[233]) (1905), Joly[234]) (1909), [235]) (1912), [237a]) (1924); Büchner[236]) (1913), Gockel[116]) (1914) und Holmes[237]) (1915); s. auch Meyer und v. Schweidler[G]) S. 438.

Als ein wesentliches Ergebnis muß erwähnt werden, daß die Hauptmenge der radioaktiven Elemente gleichmäßig in der ganzen uns zugänglichen Schicht der Erdkruste verteilt ist, und nur ein

Tabelle 24.

Mittlerer Uran- und Thoriumgehalt der Gesteine nach Holmes[237]).

	Mittlerer Gehalt		
	$U \times 10^6$	$Ra \times 10^{12}$	$Th \times 10^5$
1. Eruptive Gesteine			
Saure, vulkan.	9,3	3,1	2,9
Saure, pluton.	8,1	2,7	
Zwischenformen, vulkan.	6,3	2,1	1,7
Zwischenformen, pluton.	5,7	1,9	
Basische, vulkan.	3,3	1,1	0,5
Basische, pluton.	2,7	0,9	
Ultrabasische	1,5	0,5	–
2. Sedimentäre Gesteine.			
Tone	4,5	1,5	1,1
Sandsteine	4,2	1,4	0,5
Kalk	2,7	0,9	> 0,1
Mittlerer Gehalt der Erdkruste (Meyer u. v. Schweidler[G]) S. 445)	6	2	2

geringer Teil in stark radioaktiven Mineralien lokal angehäuft ist. Daher erfolgt die radioaktive Wärmeentwicklung sowie Helium- und Emanationsbildung ziemlich gleichmäßig auf der ganzen Erdoberfläche.

4. **Zustand der Edelgase in Mineralien.** Hier ist zwischen Helium (und der Emanation) einerseits und den übrigen Gasen andererseits zu unterscheiden. Als der radioaktive Ursprung des Heliums noch nicht bekannt war, glaubte man aus Versuchen über das Verhalten der andern Gase, insbesondere des Stickstoffs, Analogieschlüsse ziehen zu dürfen. So meinte z. B. Kohlschütter[190]), Helium müsse, ebenso wie Stickstoff, mit bestimmten Schwermetallen (z. B. Uran) sehr stabile Verbindungen eingehen; allerdings blieben seine Versuche, eine solche Verbindung darzustellen, vergeblich. Dagegen nahmen Ramsay und Travers[187]), Travers[188]) sowie J. Thomsen[189]) die Existenz unstabiler, endothermer Verbindungen an. Als Beweis dafür diente neben der steten Assoziation des Heliums mit bestimmten Metallen die Langsamkeit der He-Entwicklung beim Erhitzen, sowie ganz besonders die dabei manchmal auftretende Selbsterwärmung des Minerals bis zum Erglühen (Fergusonit[187]), ein isländischer Feldspat[189])).

Demgegenüber sprach Tilden[185]) schon 1895 die Vermutung aus, die Gase können im Mineral als solche im Zustand der Okklusion vorhanden sein — z. B. ähnlich wie Wasserstoff im Palladium oder Kohlenoxyd im Eisen („feste Lösung"). Tilden meinte nachgewiesen zu haben, daß teilweise entgaste Mineralien (Cleveit) beim Abkühlen in einer Heliumatmosphäre wieder Gas aufzunehmen vermögen. In einer weiteren Arbeit zeigte Tilden[186]), daß die in eruptiven Gesteinen enthaltenen Gase (H_2, CO, usw.) zum Teil in kleinsten Höhlungen zurückgehalten werden; dasselbe könnte auch für einen Teil des mineralischen Heliums richtig sein. Spätere Versuche über das teilweise Entweichen des Heliums aus Mineralien beim bloßen Pulvern (s. S. 80) haben diese Auffassung bestätigt. Tatsächlich scheinen nach Gray[284]) im Thorianit etwa 30 Proz. des Heliums

in kleinsten Hohlräumen enthalten zu sein. Der übrige Teil aber ist viel fester gebunden, wenn auch von chemischer Bindung nicht die Rede sein kann. Travers[188]) widersprach zuerst der Theorie der festen Lösung, weil diese die Langsamkeit der Heliumabgabe nicht zu erklären imstande wäre; alles „gelöste" Helium müßte längst aus dem Mineral hinausdiffundiert sein. Die Versuche Strutts[283]) haben nun tatsächlich gezeigt, daß unter Laboratoriumsbedingungen sogar kompakte Stücke radioaktiver Mineralien viel schneller Helium verlieren, als dieses durch radioaktiven Zerfall nachgeliefert wird, so daß nur die besondern Verhältnisse in den natürlichen Lagerstätten der Mineralien die Möglichkeit einer dauernden Heliumanhäufung gewährleisten. Später nahm Travers[191]) an, Helium befinde sich gelöst in amorphen Zerfallsprodukten radioaktiver Mineralien, und werde durch die umgebende kristallinische Substanz an der Weiterdiffusion verhindert.

Es ist jedenfalls sicher, daß die Heliumatome, wie sie durch Neutralisation von α-Teilchen entstehen, zunächst im Zustand feinster Verteilung im Mineral verbleiben; ob man aber auf diesen Zustand den Begriff der „festen Lösung" anwenden kann, ist fraglich; es handelt sich wohl hier um keine homogene Phase, und um keinen Gleichgewichtszustand, auch nicht um einen labilen. Darum ist es erklärlich, daß spätere Beobachtungen (s. z. B. Sieverts und Bergner[1431])) die Vermutung Tildens über die Reversibilität der Heliumabgabe durch Mineralien nicht bestätigt haben.

Beim Argon kommt wohl nur die Okklusion in feinen Höhlungen in Frage.

Auf das Vorkommen der Emanation in Gesteinen können wir nicht eingehen; wo Radium, Thorium und Actinium sind, sind auch ihre Emanationen; und diese Radioelemente sind überall vorhanden. Die Bestimmung der Emanation bildet sogar den üblichen Weg zur Bestimmung des Gehalts eines Minerals an Ra und Th. Für den Zustand der Emanation in Mineralien gilt dasselbe, was für Helium gesagt wurde, die Diffusion wird in diesem Falle noch viel langsamer vor sich gehen. Daher, und wegen der Kurzlebigkeit der Emanation, muß hier der Zustand noch viel weiter vom Gleichgewicht entfernt sein als im Falle des Heliums.

Heliumbestimmung in Mineralien.

Ramsay[32]) und Langlet[33]) haben das Helium im Cleveit, einer Abart des Uraninits, entdeckt. Dann wurde das Vorhandensein von Helium qualitativ in etwa 20 Mineralien von Lockyer[31, 183, 184]) sowie von Ramsay, Collie und Travers[56]) nachgewiesen. Die Versuche wurden durch Erhitzen im Vakuum bis auf dunkle Rotglut ausgeführt. Analog führte Ramsay[48]) die ersten quantitativen Bestimmungen des Heliumgehalts im Fergusonit aus. Diese Methode gibt aber zu kleine Resultate, da auch bei längerem Glühen meist nur bis 50 Proz. des vorhandenen Gases in Freiheit gesetzt werden. Ramsay[48]), sowie Ramsay und Travers[147]) untersuchten daher Fergusonit, Bröggerit, Monazit, Samarskit, Columbit, Pechblende und Malakon auch durch Aufschluß mit $KHSO_4$ (eine Reihe weiterer Mineralien gab bei diesen Versuchen keine merklichen Edelgasmengen); in einer weiteren Untersuchung[187]) geben sie an, 1 g Fergusonit erzeuge beim Glühen etwa 1,1 ccm He pro Gramm, und bei nachherigem Aufschluß mit $KHSO_4$ noch 0,73 ccm. Analoge Versuche

wurden von Travers[188]) auch am Cleveit ausgeführt (1,487 ccm He pro Gramm beim Glühen, dagegen 3,201 ccm beim Schwefelsäureaufschluß). Als der Zusammenhang des Heliums mit den radioaktiven Umwandlungen entdeckt war, setzte eine Reihe von Untersuchungen von Strutt ein, die den Zweck hatte, den Heliumgehalt möglichst vieler Mineralien und Gesteine zu prüfen, um festzustellen, ob tatsächlich Helium in allen radioaktiven Mineralien vorkommt, und in nicht deutlich radioaktiven nur in Mengen, die dem jeweiligen Gehalt an U und Th entsprechen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen findet man in den Tabellen 25 bis 29. Von wenigen Ausnahmen abgesehen (s. S. 64) erwies sich die obige Auffassung als richtig. Es konnte nun Strutt zu einer weiteren, von Rutherford zuerst gestellten Aufgabe übergehen — nämlich zur Bestimmung des Alters heliumhaltiger Mineralien aus ihrem Heliumgehalt. Zu diesem Zweck mußte wieder eine Reihe von Mineralien, Erzen und Gesteinen auf ihr Heliumgehalt untersucht werden, wobei solche ausgewählt wurden, deren Zugehörigkeit zu einer bestimmten geologischen Formation sicher war, und von denen man annehmen konnte, daß sie einen großen Teil des Heliums zurückhalten. In der ersten Versuchsreihe Strutts[195, 197, 198]) wurden die Heliumbestimmungen wegen der Unbequemlichkeit, große Mineralmengen im Vakuum mit Säure zu behandeln, durch Erhitzen auf Rotglut ausgeführt, wobei nach obigem nur etwa 50 Proz. Helium ausgetrieben wurden; in der zweiten Versuchsreihe benutzte Strutt[201]) den Aufschluß mit Salzsäure sowie[203, 204]) mit Borax. Wood[285]) sowie Sieverts und Bergner[1431]) haben 1912 gezeigt, daß über 90 Proz. Helium durch bloßes Erhitzen ausgetrieben werden können, wenn man die Temperatur auf 1000 bis 1200° steigert (s. S. 81).

1. **Uraninit, Thorianit und Monazit.** Wir stellen zuerst die Ergebnisse an den stark radioaktiven Mineralien Uraninit, Monazit und Thorianit zusammen, da diese drei die gewöhnlichen Heliumquellen im Laboratorium darstellen. Die verschiedenen Uraninite enthalten bis 80—85 Proz. U_3O_8, daneben wechselnde Mengen Thorium. Der 1905 von Dunstan entdeckte Thorianit besteht zu etwa 75 Proz. aus ThO_2. Der Monazit enthält sehr schwankende Mengen ThO_2 (höchstens 20 Proz.), ist aber viel billiger als der seltene Thorianit.

Tabelle 25.

Heliumgehalt des Uraninits, Thorianits und Monazits.

Varietät	Fundort	He-Gehalt ccm auf 1 g	He-Gehalt ccm auf 1 g U_3O_8	Beobachter	Methode*)
		Uraninit			
	Katanga	8,89	8,16	nach Lind[115b])	—
	Keyston (S.-Dacota)	1,74	1,37	"	—
Cleveit	Norwegen	7,2		Ramsay[48])	II
"	"	1,5		Travers[188])	III
"	"	3,2		"	I
"	"	8,1		Sieverts u. Bergner[1431])	IV (1200°)

*) I: Aufschluß mit H_2SO_4; II: Aufschluß mit $KHSO_4$; III: Erhitzen auf Rotglut; IV: Erhitzen auf höhere Temperatur.

Tabelle 25 (Fortsetzung).

Varietät	Fundort	He-Gehalt ccm auf 1 g	He-Gehalt ccm auf 1 g U_3O_8	Beobachter	Methode*)
		Uraninit.			
Bröggerit		ca. 1		Ramsay [48])	II
Pechblende	Colorado	**0,30**		Ramsay und Travers [147])	II
"	"	**0,27**		"	II
"	Joachimsthal	0,107	0,146	Strutt [195])	I
"	Cornwall	0,08		"	I
"	"	0,10	0,472	"	I
Carnotit	Colorado	0,01		"	I
		Thorianit			
	Ceylon	**9,5**		Ramsay [192])	II
	"	3,5		"	III
	"	**10,5**		Dunstan und Blake [193])	I
	"	**8,2**		Büchner [194])	III
	"	**8,9**		Strutt [195])	I
	"	**9,3**		" [204])	I
	"	**7,8**		" [204])	I
		Monazit			
	?	bis 1,5		Ramsay und Travers [147])	II
	Norwegen	**1,54**		Strutt [195])	I
	"	**2,41**		"	I
	Virginia	**1,57**		"	I
	Falun	**1,4**		"	I
	Brasilien	**0,81**		"	I
5–7% ThO_2		**ca. 1**		Peters [287])	IV (1000°)
	Ishikawa (Japan)	0,15		Sasaki [207])	III
	Sekigammen "	0,16		"	III
	Shokuzan "	0,095		"	III

*) I: Aufschluß mit H_2SO_4; II: Aufschluß mit $KHSO_4$; III: Erhitzen auf Rotglut; IV: Erhitzen auf höhere Temperatur.

Zu diesen Zahlen ist folgendes zu bemerken:

Uraninit: Einzelne Abarten dieses Minerals zeigen einen sehr verschiedenen Heliumgehalt. In dem am meisten verbreiteten Uranmineral — der Pechblende — sowie noch mehr im Carnotit, ist der Heliumgehalt auffallend gering (s. darüber S. 67). Nach Lind [115 b]) lassen sich im Carnotit und im Curit-Becquerelit aus Katanga überhaupt keine merklichen Mengen Helium nachweisen. Den „vollen" Gehalt an Helium zeigt nur der thoriumhaltige Cleveit. Die fettgedruckten Zahlen entsprechen den Versuchen, bei denen wohl alles Helium ausgetrieben und bestimmt wurde; durch Erhitzen auf Rotglut sowie durch nicht zu lange Behandlung mit H_2SO_4 kann nur ein Teil des Heliums gewonnen werden.

Thorianit: Die Ergebnisse stimmen gut überein trotz der Verschiedenheit der angewandten Methoden (nur die durch bloße Erhitzung auf Rotglut gewonnene Zahl ist wieder zu klein). Die Behandlung mit verd. H_2SO_4 scheint also beim Thorianit besser zum Ziele zu führen als beim Cleveit.

Über den Gang der Heliumabgabe beim Zerkleinern und bei der Erhitzung dieser drei Mineralien, sowie über ihre Benutzung zur Darstellung von Helium s. S. 80.

2. **Sonstige Mineralien der seltenen Erden.** Es folgen in Tabelle 26 andere Mineralien — hauptsächlich solche der seltenen Erden, aber auch einige andere, wie Pyromorphit und Apatit — deren Gehalt an Helium mehr als 1 cmm im Gramm beträgt. Die Mineralien sind in der Reihen-

Tabelle 26. Heliumgehalt der Mineralien der seltenen Erden.

Mineral	Fundort	ccm He/g	ccm He/g U_3O_8	Methode*)	Beobachter
1. Gadolinit**)	Ytterby (Schweden)	2,43		I	Strutt[195])
2. Fergusonit		1,1		III	Ramsay[48])
"		1,813		II	Ramsay und Travers[187])
"		1,08		III	
"		1,041		III	Travers[188])
"		1,434		I	
"	Naegi (Japan)	0,12		III	Sasaki[207])
3. Samarskit		ca. 0,6		II	Ramsay[48])
"		0,81		III	Kohlschütter[190])
"	Nord-Carolina	1,5	14,5	I	Strutt[195])
4. Columbit		1,3		II	Ramsay und Travers[147])
5. Cyrtholith	Texas, Llano Co.	1,15	31,4	I	Strutt[195])
6. Aeschynit	Ural	0,98		I	"
"	Hitteroe (Norwegen)	1,09	11,6	I	"
"		0,243		III	Ramsay und Travers[147])
7. Euxenit	Arendal (Norwegen)	0,73	25,7	I	Strutt[195])
8. Sipylit	Virginia	0,59	20,7	I	"
9. Orangit	Brevig (Norwegen)	0,11		I	"
10. Cuprouranit	Cornwall	0,10		I	"
11. Zirkonmineral	Brasilien	0,09		III	v. Antropoff[229])
12. Microlith	Virginia	0,05	2,64	I	Strutt[195])
13. Flußpat (mit seltenen Erden)	Ivitgut (Grönland)	0,027	5600 (Th!)	III	Thomsen[196]) vgl. Strutt[197])
14. Pyromorphit	Issy l'Evêque (Frankreich)	0,02		I	Strutt[195])
15. Keilhauit	Alvo (Norwegen)	0,0163	23,0	III	Strutt[198])
16. Gadolinit**)	Hitteroe (Norwegen)	0,0105	50,0 (Th!)	III	"
17. Niobit	Haddam (Connecticut)	0,0036	5,7	III	"
18. Orthit	Schweden	0,0022	6,6	III	"
19. Eudialyt	Grönland	0,00146	81,0 (Th!)	III	"
20. Cerit	Bastnaes (Schweden)	0,00126	27	III	"
"		0,001		III	Ramsay, Collie und Travers[56])
21. Wolframit	Illogan (Cornwall)	0,00120	22	III	Strutt[198])
22. Apatit	Canada	0,00116	53,0 (Th!)	III	"

*) Untersuchungsmethoden (Spalte 5): I: Aufschluß mit H_2SO_4, II: Aufschluß mit $KHSO_4$, III: Erhitzen auf Rotglut.

**) Die stark voneinander abweichenden Heliumgehalte der beiden Gadolinitproben Nr. 1 und 16 erklären sich dadurch, daß das erste Mineral (aus Ytterby), nach Strutt[195]) eigentlich zu Unrecht als Gadolinit bezeichnet wird, da es in seiner Zusammensetzung vom eigentlichen Gadolinit stark abweicht, insbesondere zu viel U und Th enthält.

folge abnehmenden Heliumgehalts geordnet. Die fünfte Spalte enthält den Heliumgehalt für 1 g U_3O_8 — die sog. „Heliumzahl" des Minerals (S. 61). In dieser Spalte bedeutet (Th) hinter der Zahl, daß das Mineral bedeutende Mengen Thorium enthält.

3. **Gewöhnliche Mineralien und Gesteine.** In seiner zweiten Arbeit[198] hat Strutt noch eine ganze Reihe von „gewöhnlichen" Mineralien und Gesteinen analysiert, deren Gehalt an radioaktiven Elementen nur Spuren beträgt. Die Untersuchungsmethode war in allen Fällen Erhitzen auf Rotglut, wobei oft Substanzmengen bis 1 kg angewandt wurden.

In folgender Tabelle 27 sind solche Mineralien, Gesteine und Erze zusammengestellt, deren Gehalt an He 0,001 ccm im Gramm nicht übersteigt, trotzdem aber quantitativ bestimmt werden konnte.

Tabelle 27.

Heliumgehalt der „gewöhnlichen" Mineralien und Gesteine nach Strutt[198]).

Mineral	Fundort	Heliumgehalt cmm in 100 g	Heliumgehalt ccm auf 1 g U_3O_8	Mineral	Fundort	Heliumgehalt cmm in 100 g	Heliumgehalt ccm auf 1 g U_3O_8
	Oxyde				Sulfide		
Haematit	Cumberland	7,29	9,0	Bornit	Cornwall	12,8	7,4
Cassiterit	St. Austell Cornwall	3,74	19	Galenit	Nenthead, Cumberland	0,08	17
	Silicate			Stibnit	Neu-Süd-Wales	0,70	7,8
Quarz	Madagaskar	0,192	9,0	Zinkblende	Wrexham, Denbigh	0,07	2,0
"	Ilfracombe	0,121	10,4	Pyrit (Sn-haltig)	Cornwall	0,44	29
"	Brasilien	0,073			Carbonate		
Sand		0,183	6,0	Calcit	Cumberland	<0,06	<5,4
Kieselstein	Norfolk	0,023	0,246		Eruptivgesteine		
Garnierit	Oregon	0,272		Granit	Cornwall	2,88	6,66
Zirkon*)	Kimberley	12,3	4,4	Diorit	Mt Sorrel Leicestershire	0,52	5,2
	Sulfate			Phonolit	Trafrain Law, Haddingtonshire	0,865	–
Baryt	Pallaflat. St. Bees Cumberland	0,084	0,38				
Cölestin	Zate, Gloucestershire	0,040	0,27	Basalt	Irland	0,19	2,0

*) Über Zirkone vgl. noch Tabelle 30.

Weitere Daten über Versteinerungen, Eisenerze, Zirkone und Sphene s. in Tabelle 30.

In den meisten Mineralien der Tabelle 27 war Argon spektral nachweisbar; jedoch waren seine Mengen nur in Silicaten und Eruptivgesteinen direkt meßbar (s. Tabelle 35).

4. **Qualitative He-Nachweise in Mineralien.** Außer in den Mineralien der Tabellen 25, 26, 27 und 30 wurde das Helium qualitativ noch in folgenden nachgewiesen:

von Ramsay, Collie und Travers[56]) im
Yttrotantalit (Ceylon); Hjelmit (Falun); Tantalit (Falun); Polykras (Hitteroe); Xenotim (Brasilien);

von Lockyer[183, 184]) im
Eliasit (Joachimsthal); Euxenit (Norwegen); Gummit; Uranocircit; Yttro-Gummit; Calco-Uranit; Thorit;

von Bordas[199]) viel Helium im
Liebigit (Sachsen); Johannit (Joachimsthal), Noegeit (Japan); Yttrotantalit (Schweden); Annerödit (Norwegen);

sowie kleine Heliummengen im
Wöhlerit (Norwegen); Pyrochlor (Ural); Polykras (Norwegen); Troegerit (Sachsen); Xenotim (Arendal); Gummit (Sachsen); Thorit-Orangit (Norwegen); Niobit-Columbit (Australien);

er fand kein Helium in den stark radioaktiven Mineralien Torbernit und Autunit aus Saint-Symphorien (Frankreich), und Carnotit aus Kalifornien (vgl. auch Lind[115b])).

Strutt[111b]) wies Helium nach im Matopo-Granit, Syenit, Diorit aus St. Ives (Cornwall) und rotem Sandstein aus East-Lothian, sowie in den Mineralien: Augit (Norwegen), Euchroit (Isle of Rum). Später fand Strutt[198]) das Helium noch in folgenden gewöhnlichen Mineralien:

Oxyde: Chromit (Schweden); Ilmenit(Norwegen); Cuprit(Cornwall); Korund (Nord-Carolina);

Silicate: Lepidolith (Maine); Rhodalit (Cornwall); Topas (Brasilien); Orthoklas (Cornwall); Spodumen (Brasilien); Turmalin (Madagaskar);

Sulfide, Selenide: Smaltit; Clausthalit (Mexico); Molybdänit (Canada); Zinkblende (Freiburg und Bensberg); Lorandit (Mazedonien); Argyrodit (Freiberg); Cadmiumblende (Böhmen);

Wolframate: Scheelit (Cornwall);

Phosphate: Triphylin (New Hampshire);

Haloidsalze: Flußspat (Cornwall); Embolit (N. S. Wales); Jodit (N. S. Wales).

Kein Helium fand Strutt[198]) im Pollux (Maine), Zinnober (Almaden), Vanadinit (Dumfries). Sehr wenig Helium enthalten nach Strutt[202]) die Kalksteine, kein Helium konnte im Gips nachgewiesen werden.

Adams[216]), Soddy[218]) und Piutti[220, 221]) beschäftigen sich mit dem Autunit (Kalkuranit), der im Vergleich zu seinem Urangehalt relativ wenig He enthält; s. darüber S. 67.

Piutti[205]) fand Helium in 19 Zirkonen sowie in einer Reihe von „schwachaktiven" Mineralien (Turmaline, Kastore, Berylle, Kuntzit, Lepidolith, Albit) und in einigen nach seinen Messungen „nichtaktiven" Mineralien, wie verschiedene andere Turmaline, Berylle und

Kastore. Er fand weiterhin Helium im Titanit (aus Ischia und Ontario) sowie in den radioaktiven Mineralien Carnotit und Torbernit, in denen es von Bordas (s. oben) vergebens gesucht wurde.

Wells[206]) fand Helium im Brannerit.

Über den Nachweis des Heliums in Kalisalzen s. S. 64.

5. **Helium in gediegen vorkommenden Elementen.** Tabelle 28 enthält die Ergebnisse von Strutt, Soddy, Bordas und Swinton.

Tabelle 28.

Heliumgehalt gediegen vorkommender Elemente.

Element	Fundort	Heliumgehalt		Beobachter
		cmm in 100 g	ccm auf 1 g U_3O_8	
Silber	N. S. Wales	nachweisbar	—	Strutt[198])
Gold		"	—	Soddy[366])
Platin		"	—	
Eisen	Virginia (Meteor)	< 0,165	—	Strutt[198])
"	Grönland	< 0,24	—	
Wismut	Australien	nachweisbar	—	
"	Sachsen	"	—	Bordas[199])
" (smaltinhaltig)	Cornwall	nicht nachweisbar	—	
Tellur	Transylvanien	nachweisbar	—	Strutt[198])
Graphit	Cumberland	3,66	6,7	
Diamant	Süd-Afrika	nicht nachweisbar	-	Swinton[200])

6. **Heliumzahl.** Die Betrachtung der Tabellen 25, 26, 27 zeigt, daß zwar der absolute Heliumgehalt verschiedener Mineralien in außerordentlich weiten Grenzen wechselt, die auf 1 g U_3O_8 berechnete Menge Helium dagegen viel geringeren Schwankungen unterworfen ist, und wenn man von einigen Ausnahmen absieht, stets von derselben Größenordnung bleibt. Am deutlichsten sieht man dieses aus der folgenden kleinen von Strutt[198]) zusammengestellten Tabelle:

Tabelle 29.

Heliumzahlen verschiedener Mineralien.

Mineral	Helium cmm in 100 g Mineral	Heliumzahl (ccm He auf 1 g U_3O_8)
Samarskit	150 000	14
Haematit	70	9
Galenit	0,1	17
Quarz	0,2	10

Die Menge Helium in ccm auf 1 g U_3O_8 bezeichnet man als die „Heliumzahl" des Minerals.

7. **Heliumgehalt der Mineralien bestimmter geologischer Formationen; Altersberechnung.** Aus dieser annähernden Konstanz der „Heliumzahl" kann gefolgert werden, daß alles mineralische Helium den radioaktiven Umwandlungen bekannter Radioelemente seinen Ursprung verdankt. Außer-

gewöhnlich hohe Heliumzahlen weisen in obiger Tabelle 25 nur thoriumhaltige Mineralien auf (Nr. 13, ein Flußspat aus Grönland, fast uranfrei, besitzt die höchste bekannte He-Zahl — 5600). In dieser Erscheinung hat Strutt[197]) den Beweis für die — damals erst vermutete — Heliumbildung aus Thorium gefunden. Nachdem diese jetzt sichergestellt ist, kann der Th-Gehalt bei der Berechnung der Heliumzahl leicht berücksichtigt werden. Strutt[202]) nahm mit Boltwood an, 1 g ThO_2 entspreche nach der Geschwindigkeit der Heliumbildung 0,203 g · U_3O_8. Lawson[209]) rechnete später mit 1 g ThO_2 = 0,259 g U_3O_8. Nach S. 179 muß man bei der Berechnung der Heliumzahl mit einem fiktiven Uranoxydgehalt

$$[U'] = [U] + 0{,}3\,[Th]$$

rechnen, wenn [U] und [Th] die wirklichen Gehalte an U_3O_8 und ThO_2 sind.

Wenn man die weitere Annahme macht, daß die Mineralien einen bedeutenden Teil des von ihnen erzeugten Heliums zurückbehalten, so kann man aus der Heliumzahl das Alter des Minerals berechnen. Die von 1 g U_3O_8 jährlich gelieferte Heliummenge beträgt $9{,}5 \cdot 10^{-8}$ ccm (s. S. 178); daher ist das Alter eines Minerals mit der Heliumzahl [He]

$$N = \frac{[He]}{10 \cdot 10^{-8}} = \frac{\text{He in ccm pro g Mineral}}{([U] + 0{,}3\,[Th]) \cdot 10 \cdot 10^{-8}}\ \text{Jahre.}$$

Wenn die Heliumzahl auffallend klein ist, während kein Grund vorliegt anzunehmen, daß das Mineral sehr jung sei, wird man folgern müssen, daß die Voraussetzung eines geringen Heliumverlustes an die Umgebung nicht erfüllt ist (Pechblende). Die Formel ist aufgestellt unter der Annahme eines konstanten Uran- und Thoriumgehalts; größenordnungsmäßig ist diese Annahme wegen der sehr hohen Halbwertzeit dieser Elemente zulässig.

Die erste Anwendung dieser Berechnungsart versuchte Rutherford[207]) am Fergusonit und Thorianit; er benutzte aber noch einen zu kleinen Wert für die jährliche He-Erzeugung des Urans, vernachlässigte das Thorium und erzielte daher viel zu hohe Werte ($400 \cdot 10^6$ Jahre). Strutt[201—204]) suchte dann systematisch nach Mineralien, die in möglichst verschiedenen geologischen Formationen auftreten und dabei möglichst hohe Radioaktivität besitzen. Er fand solche zuerst in versteinerten Knochen und Koprolithen[201]). Der erste Abschnitt der Tabelle 30 enthält die Ergebnisse seiner Bestimmungen. Das Material wurde mit Salzsäure aufgeschlossen. Später erkannte Strutt, daß diese Mineralien keine Gewähr gegen starke Heliumverluste bieten, und wandte sich zunächst den Zirkonen[202]), dann verschiedenen Eisenerzen[203]) und schließlich den Sphenen zu[204]). Der Aufschluß geschah bei den letzten Versuchen mit Borax. Es gelang, wie aus Tabelle 30 ersichtlich, ganz einwandfrei das Wachsen des Heliumgehaltes mit dem relativen Alter der geologischen Formation nachzuweisen und damit die Grundlage für die absolute Altersberechnung zu schaffen.

Bezüglich des letzten Wertes (Beryll), welcher vollkommen aus der Reihe fällt, s. S. 64.

Die übrigen Zahlen der zweiten Hälfte der Tabelle weisen einen nicht verkennbaren Gang auf, der die Altersberechnung berechtigt erscheinen

Tabelle 30.

Heliumgehalt von Mineralien verschiedener geologischer Formationen nach Strutt [201–204]).

Mineral	Fundort	He-Gehalt		Geologische Formation	Alter in Jahren
		cmm in 100 g	ccm für 1 g U_3O_8		
Versteinerte Haifischzähne	Florida	0,174	0,0070	Pliozän	—
" Cetacäenknochen	Felixtown	0,158	0,0102	"	—
Koprolithe	"	0,098	0,0205	"	$225 \cdot 10^3$
"	Cambridge	0,303	0,281	Obere Kreide	$3{,}08 \cdot 10^6$
"	Bedfordshire	2,10	0,360	Untere Kreide	$3{,}95 \cdot 10^6$
Versteinerte Saurierknoch.	Eley	<0,365	<0,111	Jura	—
Koprolithe	Cambridgeshire	<0,675	<0,094	"	—
Versteinerte Saurierknoch.	Whittelsea	<0,51	<0,558	"	—
" Knochen	Lyme Regis	<0,22	<0,102	Rätische Knochenbreccie	—
Haematit	Cumberland	16,5	12,9	Oberh. Carbon	$141 \cdot 10^6$
Koprolithe	Bei Bala	15,3	4,74	Silur	—
Kalkstein	Shropshire	5,60	7,10	"	—
Koprolithe	Loch Broom	1,83	0,84	Präcambrium	—
Sphärosiderit	Niederpleis	0,165	0,76	Oligozän	—
Hämatit (pisolithisch)	Antrim (Irland)	0,336	0,87	Eozän o. später	—
" (nicht pisolithisch)	"	1,21	2,8	"	$30 \cdot 10^6$
Spateisenstein	Kettervig	1,07	1,5	Unter-Oolith	—
Eisenoolith	Aalen (Württ.)	0,895	2,3	"	—
Spateisenstein	Cleveland	1,39	0,94	Lias	—
Limonit	Dean Wald	15,00	13,3	Carbon	—
Hämatit	Caën	9,84	13,2	Devon	—
Zirkon	Vesuv	<4	<0,01	Tertiär	—
"	Neuseeland	8,07	0,223	"	—
"	Eifel	11,4	0,090	"	—
"	Auvergne	21,2	0,570	"	—
"	Tasmanien	43,4	3,88	?	—
"	Norwegen	988	4,94	Nach Devon	—
"	Colorado	1930	12,8	Paläozoisch	—
"	N. Carolina	2550	13,4	"	—
"	Ural	3000	19,0	"	—
"	Kimberley	3230	29,2	"	—
"	Ceylon	2100	19,8	Alt	—
"	"	2830	26,0	"	—
"	"	5750	7,1	"	—
"	Ontario	1140	56,6	Archäisch	—
Sphen	Laacher See	<0,6	<0,015	Tertiär	—
"	New York	1010	37,0	Archäisch	—
"	"	1660	47,8	"	—
"	Ontario	948	20,2	"	—
"	"	1760	65,0	"	—
"	Norw., Twederstrand	336	19,4	"	—
"	Norw., Twederstrand	454	40,8	"	—
"	Norw. Arendal	1230	36,8	"	—
Thorianit	Ceylon	930000	24,6	"	—
"	"	780000	27,9	"	—
Flußspat mit selt. Erden	Grönland	1930	51,8	"	—
Beryll	Acworth	1280	9140	Paläozoisch	—

läßt. Die Berechnungen selbst findet man z. B. bei Joly[208]) und bei Lawson[209]). Wir teilen hier die Tabelle von Lawson mit (Tabelle 31).

Tabelle 31.

Alter verschiedener Mineralien aus ihrem Heliumgehalt berechnet, nach Lawson[209]).

Nr.	Formation	Mineral	Fundort	Heliumzahl	Alter in Million. Jahr. nach der He-Methode	nach der Pb-Methode
1	Holozän	Zirkon	Somma-Vesuv	< 0,01	0,1	
2	Pleistozän	"	Eifel	0,09	0,96	
3	Pliozän	"	Campbell-Insel	0,146	1,56	
4	Miozän	"	Auvergne	0,57	6,1	
5	Oligozän	Siderit	Rheinprovinz	0,70	7,5	
6	Post-Eozän	Hämatit	Irland	2,38	25,5	
7	Perm (?)	Zirkon	Tasmanien	3,80	40,7	
8	Obercarbon	Limonit	Dean	12,8	137	320
9	Carbon bis Cambrium	Zirkon	N. Carolina	11,7	125	260
10	Mitteldevon	"	Brevig (Norwegen)	4,31	46	340
11	Devon	Hämatit	Caën	11,2	120	
12	Silur (?)	Thorianit	Ceylon (Sab.-Prov.)	22,6	242	500
13	Silur	"	" (Galle-Prov.)	21,2	227	400
14	Ober-Präcambrium	Zirkon	Colorado	11,9	127	
15	"	"	Ural	14,9	159	
16	"	"	Ceylon	25,0	267	1200
17	Mittel-Präcambrium	Sphen	Arendal (Norweg.)	32,9	352	1300
18	"	"	Twederstrand (Norwegen)	38,2	409	1300
19	Unter-Präcambrium	Zirkon	Ontario	54,3	581	1500
20	"	Sphen	"	56,1	600	1500

In der letzten Spalte sind die durch ganz analoge Überlegungen aus dem Gehalt des Minerals an Uranblei und Thoriumblei ermittelten Alterszahlen angegeben. Es zeigt sich, daß beide Methoden zu gleichen Größenordnungen führen, daß aber die aus dem Bleigehalt berechneten Zahlen durchweg höher sind als die aus dem Heliumgehalt berechneten. Dieses ist leicht verständlich, denn während Helium teilweise entweicht, bleibt das andere inaktive Zerfallsprodukt — Blei — im Mineral erhalten. Die Heliummethode liefert also nur Minimalwerte. Besonders auffallend ist der Zirkon Nr. 10, für den man aus der Heliumzahl ein zu kleines, aus dem Bleigehalt ein der geologischen Reihenfolge entsprechendes Alter berechnet.

8. **Mineralien mit zu hohen Heliumzahlen.** Wir gehen nun über zu Mineralien mit einem anormalen Heliumgehalt.

a) Kalisalze. Strutt[210]) hat die Staßfurter Salze untersucht, die fast gänzlich inaktiv sind, und im Sylvin und Karnallit unerwartet hohe Heliumgehalte gefunden (Tabelle 32).

Außerdem wurde qualitativ das Helium auch im Kainit, Krugit, Astrakanit, Langbeinit, Polyhalit, Schoenit und Tachhydrit nachgewiesen. Die Vermutung drängt sich auf, daß der hohe Heliumgehalt des Sylvins und des Carnallits mit der Radioaktivität des Kaliums in Verbindung steht; allerdings sind uns beim Kalium nur β- und keine α-Strahlen bekannt, so daß die Art der Heliumentstehung dunkel bleibt.

Tabelle 32.
Heliumgehalt der Staßfurter Salze nach Strutt[210]) und Paneth, Günther[214a]).

Mineral	Helium cmm in 100 g	Heliumzahl (ccm He auf 1 g U_3O_8)
Steinsalz (Strutt)	0,0233	3,3
Sylvin (Strutt)	0,55	256
Sylvin (Staßfurt) (Paneth, Günther)	0,5–1,4	–
„ (Vienenburg) (Paneth, Günther)	0,1	–
„ (Berlepsch) (Paneth, Günther)	0,4–0,7	–
Carnallit (Strutt)	0,151	47
Kieserit (Strutt)	0,0179	0,277

Es ist noch zu erwähnen, daß Valentiner[211]) blaues Steinsalz untersucht hat und in ihm viel mehr Helium vorfand als Strutt im gewöhnlichen. Er bestimmte den Heliumgehalt zu 1,5 ccm in 100 g Steinsalz, während Strutt nur 0,02 cmm gefunden hatte. Es wäre von Interesse, dieses Ergebnis nachzuprüfen*).

b) Berylle. Nicht ganz geklärt ist die Lage bei den Beryllen. Strutt[198]) stellte fest, daß Berylle „zuviel" Helium enthalten. Folgende Tabelle, die auch andere zum Vergleich herangezogene Berylliumminerale berücksichtigt, veranschaulicht dieses Resultat.

Tabelle 33.
Heliumgehalt von Berylliumminerallen.

Mineral	Fundort	He (cmm in 100 g)	He-Zahl	Beobachter
1. Beryll	Acworth (New Hampshire)	1680	954	Strutt[198])
2. „	Chester (Pennsylvania)	680	620	Strutt[198])
3. „	Arendal (Norwegen)	243	66	Strutt[198])
4. „	Massachusetts (U. S. A.)	32	628	Strutt[198])
5. „	Acworth (New Hampshire)	1280	9140	Strutt[204])
6. „	Ishikawa (Japan)	250	–	Sasaki[207])
7. „	Tanokami (Japan)	kein	–	Sasaki[207])
8. „	Naegi (Japan)	kein	–	Sasaki[207])
8a. „	Eftevand (Norwegen)	500	–	Paneth, Günther[214a])
9. Phenakit	Sibirien	nachweisbar	–	Strutt[198])
9a. „	?	28	–	Paneth, Günther[214a])
10. Chrysoberyll	Ceylon	nachweisbar	–	Strutt[198])
11. „	Haddam (Connecticut)	„	–	Strutt[198])
12. Melliphanit	Brevig (Norwegen)	„	–	Strutt[198])
13. Beryllonit	Stoneham (Maine)	„	–	Strutt[198])

In allen Berylliummineralien, außer den Beryllen, war das Helium nur in Spuren vorhanden; sein Vorkommen hat also nichts mit dem Element Beryllium zu tun; auch keines der sonst in Beryllen enthaltenen seltenen Elemente (Sr, In) ist in andern Mineralien mit Helium verbunden. Strutt

*) Diese Nachprüfung wurde 1926 von Paneth, Peters und Gehlen (mündliche Mitteilung) ausgeführt. Es ergaben sich nur 0,01–0,03 ccm in 100 g blauem Steinsalz (aus Vienenburg), wodurch die ursprüngliche Angabe Strutts bestätigt wurde. Im farblosen Steinsalz (aus Krügerhall) wurden ebenfalls 0,01 ccm He in 100 g gefunden.

untersuchte noch, ob die Berylle etwa irgendwelche radioaktiven Elemente enthielten, die keine Emanation abgeben. (Die Uran- und Thoriumbestimmung geschah in allen Versuchen von Strutt durch Messung der Emanationsmenge.) Es zeigte sich, daß die Aktivität der Berylle jedenfalls viel kleiner ist als diejenige schwach radioaktiver Mineralien, wie Niobit, Cerit, Zirkon, Wolframit, die viel weniger Helium enthalten. Folgende Tabelle zeigt die Aktivität der gepulverten Mineralien:

Tabelle 34.

Vergleich der Radioaktivität des Berylls und einiger anderer Mineralien

Mineral	Helium cmm in 100 g	Aktivität in relativen Einheiten
Beryll	1680	0,03
Niobit	360	8,45
Cerit	130	0,86
Zirkon	120	1,05
Wolframit	120	0,46

Strutt[198]) gibt folgende mögliche Erklärungen für diese Ergebnisse:

α) Die radioaktiven Umwandlungen sind im Beryll bereits abgeschlossen; die Berylle müßten dann ganz außerordentlich alt sein; dagegen spricht ihr geologisches Vorkommen.

β) Helium ist nicht im Beryll entstanden, sondern von ihm okkludiert oder chemisch gebunden. Auch diese Annahme ist wenig plausibel, trotz der Versuche Piuttis über Heliumokklusion durch geschmolzene Salze (s. unten).

γ) Beryll enthält ein unbekanntes radioaktives Element, welches α-Teilchen von so geringer Reichweite emittiert, daß sie nach gewöhnlichen elektrometrischen Methoden nicht entdeckt werden können.

δ) Später[204]) erwähnt Strutt noch eine andere, von Boltwood vorgeschlagene Erklärung: Der Beryll könnte bei seiner Auskristallisierung statt der Muttersubstanz U oder Th aus irgendwelchen — uns allerdings unklaren — Gründen nur eine von den verhältnismäßig langlebigen Tochtersubstanzen dieser Elemente — etwa Ra oder RaD — mit auf den Weg bekommen haben. Dieses ist dann im Laufe von Jahrtausenden vollkommen zerfallen, so daß nur Helium hinterblieb.

Weitere Untersuchungen über die Berylle liegen noch vor von Piutti[212, 213, 214]). Er fand zuerst[212]) Helium in einer Reihe schwach aktiver und inaktiver Mineralien, darunter in einigen Beryllen, aber auch in Turmalinen, im Spodumen, im Pollux und Kastor, im Lepidolith und Albit. Später[214]) untersuchte er noch speziell 33 verschiedene Berylle (darunter Smaragd und Aquamarin) und fand Helium in allen Proben; er konnte dieses aber auch in den andern Berylliummineralien Phenakit und Chrysoberyll nachweisen. Bei der Untersuchung des nach Strutt am höchsten heliumhaltigen Berylls von Acworth fand Piutti[212]) eine merkliche Radioaktivität; den abweichenden Befund von Strutt erklärt er daraus, daß dieser nur die Emanation bestimmt hatte (also U, Th, Ra, Ac, nicht aber etwa RaD oder Po), was aber nach dem oben Gesagten nicht stimmt.

Piutti untersuchte auch[213]), ob Helium von geschmolzenen Mineralien und Salzen beim Erstarren okkludiert werden kann (vgl. S. 54 und

458), und erhielt mit Borax, Stibnit, Borsäureanhydrid, Natriummolybdat und mit Phosphorsalzen positive Resultate. Aus diesem Grunde, und mit Rücksicht auf die Befunde mit Beryllen u. a. nichtaktiven oder schwachaktiven Mineralien glaubte er, das ganze Verfahren Strutts zur Altersberechnung als nicht sicher bezeichnen zu können. In den Versuchen Piuttis wurden die Heliummengen stets nur spektroskopisch geschätzt; daher sind sie weder zum Beweis des Auftretens von „zuviel" Helium in nichtaktiven Mineralien, noch zur Widerlegung der von Strutt gefundenen Ausnahmestellung der Berylle geeignet.

9. **Mineralien mit sehr kleinen Heliumzahlen; Helium in festen vulkanischen Produkten.** Im Gegensatz zu den bis jetzt behandelten Mineralien mit zu hohen Heliumzahlen, sind auch solche mit zu niedrigen Heliumzahlen bekannt. Es sind dies: a) Mineralien mit hohem Urangehalt, aus denen ein Teil des Radiums ausgelaugt worden ist; solche Mineralien zeigen ein zu kleines Verhältnis Ra:U; natürlich fehlt auch ein Teil des dem Ra und seinen Nachfolgern entsprechenden Heliums. Ein solcher Fall scheint beim Autunit vorzuliegen (Soddy[218]), Marckwald und Russel[219]), Piutti[220, 221])); b) Mineralien mit normalem Ra:U-Verhältnis, die aber aus bis jetzt unklaren Gründen dennoch den größten Teil ihres Heliums verloren haben (Pechblende, Tabelle 25); c) Mineralien von sehr rezentem Ursprung sowie vulkanische Laven und Auswürflinge. Zu den letzten gehören z. B. die radioaktiven Mineralien Carnotit und Torbernit. Im ersten konnte Adams[216]) und Lind[115 b]), in beiden Bordas[199]) überhaupt kein Helium nachweisen. Strutt[195]) und Piutti[220]) fanden aber, daß im Carnotit und Torbernit Helium zwar in geringen, aber immerhin nachweisbaren Mengen vorhanden ist. Dagegen fand Piutti im Cotunnit und Galenit von der Vesuveruption 1906, trotz bedeutender Aktivität dieser Mineralien, keine Spur Helium. Ein analoges Ergebnis erhielt Strutt[203]) mit einem jungen Zirkon vom Vesuv (s. Tabelle 30 und 31). Es scheint also, daß in diesen Fällen die Aufspeicherung des Heliums tatsächlich erst vor kurzem angefangen hat. Demgegenüber hatte Strutt[111 b]) früher bei Versuchen an Vesuvlaven von 1809, 1822 und 1906 gefunden, daß diese „normale" Heliummengen enthielten, also anscheinend ihr Helium über den geschmolzenen Zustand „hinübergerettet" haben. Ramsay und Travers[147]) fanden 1897 in einer isländischen Lava kein Helium. Großmann[217]) fand Helium in einem 1902 entstandenen Bimsstein von Mt Pelée, Strutt[111 b]) konnte aber in einem von ihm untersuchten Bimsstein unbekannten Ursprungs kein Helium nachweisen. Mit Heliumnachweis in neueren Gesteinen und Ablagerungen des Vesuvs und der toskanischen „Soffioni" haben sich noch Nasini[215]) sowie Porlezza und Norzi[222]) beschäftigt.

Argon, Neon, Krypton und Xenon in Mineralien.

1. **Argon in Silicaten und eruptiven Gesteinen.** Tilden[186]) und Gautier[225]) haben festgestellt, daß eruptive Gesteine beim Erhitzen oder beim Aufschließen größere Mengen Gas abgeben; die Gasmenge beträgt nach Gautier etwa 2,5 ccm (Ophit), 2,8 ccm (Porphyr), 2—4 ccm (Granit) pro g Mineral. Das Gas enthält H_2, H_2O, CO, CO_2, CH_4 und N_2. Ein großer Teil dieser Gase entsteht erst beim Erhitzen (Einwirkung von H_2O auf niedere Oxyde, Verbrennung organischer Bestandteile), ein

anderer ist aber im Mineral tatsächlich enthalten, muß also seit seiner Entstehung aus der Schmelze okkludiert gewesen sein. In erster Linie gilt dieses von Stickstoff, der etwa 0,1—2 Proz. ausmacht (Gautier). Dieser Stickstoff muß, entsprechend seinem atmosphärischen Ursprung, Argon, Neon, Krypton und Xenon enthalten (vgl. S. 27). Bis jetzt ist nur Argon einwandfrei nachgewiesen und quantitativ bestimmt worden; über das Vorhandensein von Neon liegen nur einige qualitative Beobachtungen von Strutt[226, 227]) (s. a. [198]), S. 592) vor.

In den Mineralien der seltenen Erden, die viel Helium enthalten (Tabelle 25 und 26), verschwindet das Argon nach Strutt[198]) vollkommen neben jenem. Einige Forscher (Runge und Paschen[224]), Thomas[1282]), Eggert[1284]), Hodgkinson[223]), Schniederjost[773]), Hochheim[764b])) haben zwar angegeben, daß sie in dem aus Cleveit, Monazit und Bröggerit dargestellten Helium Argon beobachtet haben; es wird sich aber entweder um geringe Spuren oder um die Folgen einer Verunreinigung mit Luft gehandelt haben. Dagegen ist Argon im „Rohhelium" aus gewöhnlichen Mineralien und Gesteinen (Tabelle 27) nach Strutt[198]) stets spektral sichtbar. In einigen Silicaten und Eruptivgesteinen sind die Mengen der beiden Edelgase etwa gleich.

Tabelle 35.

Argongehalt der Silicate und Eruptivgesteine.

Mineral	Fundort	Ar cmm in 100 g	He cmm in 100 g	Beobachter
Quarz	Madagaskar	0,25	0,192	Strutt[198])
Kieselstein	Norfolk	0,15	0,023	"
Garnierit	Oregon	0,7	0,272	"
Basalt	Island	0,25	0,19	"
Phonolit	Haddingtonshire	1,24	0,87	"
Diorit	Leicestershire	1,7	0,52	"
Granit	Cornwall	1,14	2,88	"
Schiefer, viol.	Taunus	2000		Henrich u. Eichhorn[231])
"	"	8300		Henrich[232])
Schiefer, grün	"	2130		Henrich u. Eichhorn[231])
Taunusquarzit	"	2130		" "
Naurodbasalt	"	1900		" "
Schiefer, rot	"	2700		Henrich[232])
Serizitschiefer	"	6600		"
Glimmerschiefer	"	5500		"

Die Zahlen Henrichs, die sich auf die Edelgassumme beziehen, erscheinen nach denjenigen Strutts unglaubhaft hoch (vgl. S. 31 über die He-Bestimmungen von Henrich in den Wiesbadener Quellgasen).

Henrich erwähnt selbst gelegentlich in einer späteren Arbeit[124]), daß die von ihm bei diesen Untersuchungen benutzte Methode (Funken mit Sauerstoff) zu hohe Werte geliefert hat. Strutt (s. z. B. [198])) weist mehrfach darauf hin, daß bei geringen Edelgasmengen die Funkmethode zur Reinigung nicht mehr genügt, und bei Heliummengen < 1 cmm gibt auch die sonst von ihm als „unschätzbar" bezeichnete Methode der Entladung an Alkalielektroden (S. 117) kein ganz reines Edelgas mehr.

2. **Mineralien mit „zu hohem" Argongehalt.** Ramsay und Travers[147]) fanden im Malakon, einem Zirkonsilicat, wenig Helium, aber viel Stickstoff und Argon. Ramsay vermutete eine Beziehung zum Element Zirkon und ließ durch Kitchin und Winterson[228]) den Malakon nochmals untersuchen. Es wurden gefunden (durch Aufschluß mit $KHSO_4$ und Fraktionierung mittels Holzkohle)

0,34 ccm N_2; 2,82 ccm Ar und 0,94 ccm He in 100 g Mineral.

Ein analoges Resultat wurde von v. Antropoff[229, 229a]) im Ramsayschen Laboratorium an einem andern Zirkonmaterial (freies ZrO_2) aus Brasilien erhalten:

0,75 ccm He und 1,35 ccm $(Ar + N_2)$ in 100 g Mineral.

Im Spektrum des $(Ar + N_2)$-Gemisches war Argon nach Adsorption des Stickstoffs im Entladungsrohr sichtbar, was allerdings noch nichts über seine relative Menge aussagt; v. Antropoff[229a]) gab aber an, daß es sich nicht um gewöhnliche „Spuren" Argon handeln könne.

Strutt ließ Hogley[230]) den Malakon untersuchen; es wurden dabei weniger als 1 Proz. Argon im Rohhelium gefunden; die Angaben von Ramsay sowie Kitchin und Winterson scheinen also falsch zu sein. Hogley suchte gleichzeitig, ob Krypton, wie das einmal gelegentlich Travers, Senter und Jaquerod[288]) (s. auch Travers[280]), S. 247) behauptet hatten, in Mineralien vorkomme. Er fand, daß Fergusonit Krypton jedenfalls nicht in einer Menge enthält, die mehr als $1 \cdot 10^{-4}$ Proz. der vorhandenen Heliummenge betragen hätte.

Adams[216]) hatte im radioaktiven Carnotit nur Argon und kein Helium gefunden. Die Ursache des geringen Heliumgehalts ist schon S. 67 besprochen worden.

V. Gesamtmenge der Edelgase auf der Erde.

Gesamtmenge des jährlich von den radioaktiven Elementen gebildeten Heliums.

Oben (S. 54) sind die mittleren Gehalte der Erdkruste an Uran und Thorium angeführt worden. Wenn man annimmt, daß die ganze Erde in bezug auf die radioaktiven Elemente ebenso zusammengesetzt ist wie die uns zugängliche Oberschicht, so kann man die Gesamtmenge dieser Elemente auf der Erde berechnen. Es ergibt sich nun [s. z. B. Joly[234]), Meyer und v. Schweidler[G]), S. 443], daß diese Menge bei ihrem Zerfall eine so große Wärmeentwicklung hervorrufen würde, daß die Erde, anstatt sich abzukühlen, sich mit ziemlicher Geschwindigkeit erwärmen müßte. Es folgt daraus, daß das Erdinnere unmöglich soviel U und Th enthalten kann. Man kann als obere Grenze für die Gesamtmenge dieser Elemente auf der Erde diejenige Menge annehmen, die gerade genügt hätte, um den Wärmeverlust der Erde dauernd zu decken; diese Menge beträgt (Meyer und v. Schweidler[G]), S. 445) $2{,}4 \cdot 10^{20}$ g Uran oder $9 \cdot 10^{20}$ g Thorium. Es entspricht dem eine jährliche Entwicklung von etwa $2 \cdot 10^{7}$ cbm Helium. Man könnte nun annehmen, der größte Teil dieses Heliums bleibe im Erdinnern okkludiert, so daß der innere Heliumvorrat der Erde dauernd wächst. Demgegenüber zeigt eine Reihe von Tatsachen, daß die in die

Atmosphäre entweichende Heliummenge zum mindesten einen bedeutenden Teil des gleichzeitig radioaktiv entstehenden Heliums ausmacht. Erstens ist das aus dem Heliumgehalt berechnete Alter von Mineralien stets bedeutend kleiner als das aus dem Bleigehalt berechnete (vgl. S. 64, Tabelle 31); zweitens zeigt die Tabelle 13, daß gegenwärtig allein in den Vereinigten Staaten etwa $2 \cdot 10^7$ cbm Helium jährlich mit den Erdgasen in die Atmosphäre entweichen. Das Vorhandensein gerade dieser ergiebigen Heliumquellen mag ein „Zufall" sein. Aus der allgemeinen Verbreitung des Heliums als Bestandteil sämtlicher Naturgase läßt sich aber mit einem gewissen Recht darauf schließen, daß die amerikanischen Heliumquellen keine ganz einzigartige Erscheinung bilden. (Lind[115b]) meint, daß man bei einer gleich sorgfältigen Durchforschung auch in andern Erdteilen auf ähnliche heliumreiche Erdgase wird stoßen müssen.) Die Erde „schwitzt" Helium aus allen ihren Poren, und man darf vielleicht annehmen, daß die Heliumentwicklung auf der ganzen Erdoberfläche im Zeitmittel einigermaßen konstant ist, und der Größenordnung nach der Neubildung dieses Gases im Innern entspricht. Die Entstehung der amerikanischen Heliumquellen beruht demnach (vgl. S. 29) nur auf einer lokalen Verzögerung dieser gleichmäßigen Heliumabgabe, die zu einer Anhäufung des Gases geführt hat. Diese Auffassung führt zur Schlußfolgerung, daß die Atmosphäre jährlich um etwa 10^7 cbm Helium bereichert wird.

Gesamtmenge der Edelgase in der Luft.

Es fragt sich nun, ob man eine entsprechende Menge Helium in der Atmosphäre wiederfindet. Den Prozentgehalt der Edelgase in der Luft an der Erdoberfläche findet man in Tabelle 7, S. 19. Wenn man annimmt, die gesamte Atmosphäre habe dieselbe Zusammensetzung, so berechnet man leicht folgende Gesamtmengen der Edelgase:

He	Ne	Ar	Kr	X
$20 \cdot 10^{12}$	$50 \cdot 10^{12}$	$36 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{12}$	$0{,}4 \cdot 10^{12}$ cbm.

1. **Helium.** Nun ist aber die Voraussetzung der gleichen Zusammensetzung der Luft in allen Höhen sicher falsch; besonders müssen die unter dieser Voraussetzung berechneten Mengen der leichten Gase — He und Ne — zu klein ausfallen. Es ist aber leicht einzusehen, daß, wenn man für die Zusammensetzung der oberen Atmosphäre die Voraussetzungen der S. 20 als gültig annimmt, die Größenordnung der oben berechneten Gesamtmengen der Edelgase unverändert bleibt. So berechnen wir z. B. aus dem Verteilungsschema von Jeans (Tabelle 8, S. 22), unter Berücksichtigung einer 10,5 km dicken Schicht konstanter Zusammenetzung an der Erdoberfläche, die Gesamtmenge des Heliums in der Atmosphäre zu etwa $50 \cdot 10^{12}$ cbm, also $2^1/_2$ mal mehr als ohne Berücksichtigung der Höhenverteilung*). Die Gasquellen von U.S.A. hätten allein in 3 Millionen Jahren diese Heliummenge liefern können. Da das Alter der Erde jedenfalls höher ist, so entsteht ein Widerspruch, aus dem drei Auswege möglich sind:

a) entweder ist die Menge des jährlich aus der Erde ausströmenden Heliums im erdgeschichtlichen Mittel viel kleiner als die gerade jetzt beobachtete; oder

*) Nach Rogers[164]) berechnete van Orstrand eine fast gleiche Zahl ($58 \cdot 10^{12}$ cbm).

b) die Atmosphäre enthält viel mehr Helium, als die üblichen Verteilungsschemata zu berechnen gestatten; oder schließlich

c) Helium entweicht dauernd aus der Erdatmosphäre in den Weltenraum.

Die Annahme a) könnte mit den Vorstellungen über die Gesamtmenge der radioaktiven Elemente in der Erdkruste leicht in Einklang gebracht werden; es genügte anzunehmen, daß eine immer wachsende Heliummenge tatsächlich im Erdinnern zurückgehalten wird. Ihr widerspricht aber die Erfahrung, daß auch, abgesehen von den amerikanischen „Heliumquellen", das Helium einen ganz allgemeinen Bestandteil aller aus der Erde ausströmenden Gase bildet.

Die Annahme b) beruht zwar auf dem an sich sicher richtigen Einwand, daß unsere Vorstellungen über den Bau der oberen Atmosphäre alles andere als endgültig sind (s. Evans[250]), jedoch ist es kaum vorzustellen, daß irgendeine andere Theorie zu einer Erhöhung des Heliumgehalts der Atmosphäre um zwei Zehnerpotenzen führen würde — und eine solche wäre zur Lösung des oben formulierten Widerspruchs erforderlich. Es ist in diesem Zusammenhang noch zu erwähnen, daß bis jetzt keine Bestimmungen des Heliumgehalts der Luft in Amerika, in der Nähe der reichen Heliumquellen, vorliegen. Diese wären aber für die Lösung der Frage nach der Gleichmäßigkeit der Heliumverteilung in der irdischen Atmosphäre von großem Interesse. Auch wäre es wichtig, den Heliumgehalt der Luft über dem Ozean weit vom Festlande zu bestimmen.

Die Hypothese c) trifft sich mit einer alten, bereits 1868 von Stoney[238]) vorgeschlagenen Theorie über den Bau der Atmosphäre von verschiedenen Himmelskörpern. Stoney[239]) folgerte nämlich aus dieser Theorie, daß „zu leichte" Gase von einem Himmelskörper nicht dauernd zurückgehalten werden können, sondern allmählich in den Weltenraum entweichen müssen. Er nahm dann als experimentell gegeben an, daß die Erdatmosphäre kein H_2 und He, der Mars keinen H_2O-Dampf, der Mond aber keins von den Gasen der irdischen Atmosphäre zurückzuhalten vermag. Man kann die Geschwindigkeit berechnen, die die Molekeln eines Gases besitzen müssen, um die Schwere zu überwinden, und aus dem Bereich der irdischen Anziehung zu entweichen. Wenn man dann eine bestimmte Annahme über die Temperatur der Atmosphäre an ihrer äußern Grenze macht, so kann man sehen, ob diese „kritische" Geschwindigkeit nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz oft genug auftritt, um einen merklichen Verlust der Molekeln aus der Atmosphäre zu ermöglichen. Es zeigt sich nun, daß, wenn man für die Temperatur der äußern Atmosphäre die aus andern Gründen plausiblen Werte — also z. B. -55^0 C (vgl. S. 21) — einsetzt, man aller Wahrscheinlichkeit nach zu einem verschwindend geringen Helium- oder Wasserstoffverlust aus der irdischen Atmosphäre kommt. So berechnete schon Stoney, daß nur He-Molekeln, die eine zehnfache mittlere Maxwellsche Geschwindigkeit besitzen, von der Erde zu entweichen imstande sind, und Cook[240, 248]) sowie Bryan[241, 245]) wiesen nach, daß solche Geschwindigkeit nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz praktisch gar nicht vorkommt. Daraufhin zog Rogovsky[246]), der zunächst[244]) zu gleichen Schlüssen kam wie Stoney, seine Behauptung zurück. Auch die neueren und genaueren gaskinetischen Rechnungen (s. Milne[250a]), Jones[250b]), Jeans[250c])) kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß bei unter 0^0C liegenden Temperaturen der äußern

Atmosphäre von einem merklichen Wasserstoff- oder Heliumverlust gar keine Rede sein kann. Nach Jeans[250c] (S. 346) würde eine Temperatur von +300° C zwar ausreichen, um einen bedeutenden Wasserstoffverlust zu erklären, der Heliumverlust bliebe aber auch dann noch unmeßbar klein.

Stoney[242, 243, 247, 249] blieb seinerseits gegenüber den Einwänden von Cook und Bryan auf dem Standpunkt, die Abwesenheit des He und H_2 in der irdischen und des H_2O in der Marsatmosphäre sei eine bewiesene Tatsache, und meinte (s. besonders[249]), die anderslautenden Ergebnisse der gaskinetischen Berechnung müßten an der Unzulänglichkeit der Voraussetzungen — insbesondere der Annahme der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung — liegen. Es müssen eben die hohen Geschwindigkeiten in der oberen Atmosphärenschicht öfter vorkommen, als nach diesem Verteilungsgesetz zu erwarten wäre. Er zog dabei z. B. folgenden Vorgang in Betracht: die Heliumatome absorbieren in der oberen Atmosphärenschicht die von der Sonne ausgehende Strahlung entsprechend kurzer Wellenlänge (die Absorptionslinien des Heliums liegen im weitesten Ultraviolett, s. S. 229), und verwandeln die absorbierte Lichtenergie in kinetische Energie bei Zusammenstößen. In heutiger Sprache werden wir also sagen, sie erleiden „Stöße zweiter Art"; wegen der außerordentlichen Verdünnung der Atmosphäre in diesen Zonen wird die hohe kinetische Energie, die eine Molekel auf diese Weise erhalten hat, nicht sofort durch weitere Zusammenstöße „dissipiert" und in Wärme verwandelt, sondern bleibt längere Zeit bei einer Molekel und ermöglicht ihr, die Erdschwere zu überwinden und aus der Atmosphäre zu entweichen.

2. **Neon, Argon, Krypton und Xenon** werden durch radioaktive Umwandlungen nicht erzeugt; trotzdem können wir aber nach Aston[251] einiges über ihre in der Luft zu erwartenden Mengen aussagen. Fig. 4 gibt

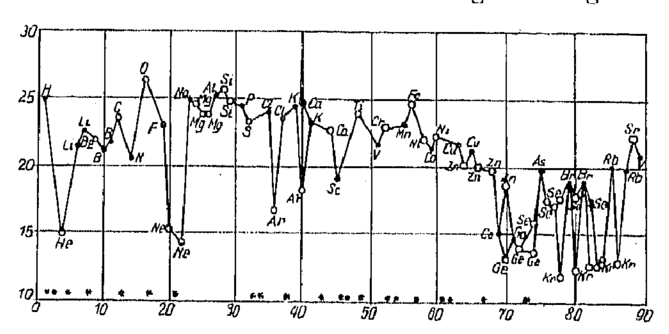


Fig. 4. Verbreitung verschiedener Atomarten auf der Erde.
(Sterne bezeichen fehlende Atomarten.)

eine von Aston gezeichnete Kurve wieder, die die Logarithmen der Absolutmengen der verschiedenen Atomarten auf der Erde als Funktion der Atomnummer zeigt. Es ergibt sich wenigstens eine Art einer regelmäßigen Kurve; die Gesetzmäßigkeit wird aber durch alle Edelgase durchbrochen, deren tatsächliche (nach S. 70 berechnete) Mengen etwa 10^6 mal kleiner sind als die aus dem Kurvenverlauf interpolierten. Die Berücksichtigung der oberen Atmosphärenschichten würde hier die Lage nicht verbessern, beim Kr und X eher noch verschlechtern, und auch die Einführung der richtigeren, von Moureu (S. 15) angegebenen Konzentrationen des Kr

und X auf der Eroberfläche würde in dieser Beziehung keine wesentliche Änderung hervorrufen, es bleibt dabei, daß alle Edelgase auf der Erde wirklich „seltene Gase" sind. Aston diskutiert drei mögliche Erklärungen dieser Seltenheit:

1. Die Art der Berechnung ist falsch. Für schwerere Edelgase (Ar, Kr, X) gibt diese Annahme, wie aus obigem folgt, keine Erklärung, wenn man nicht die äußerst unwahrscheinliche Annahme macht, in der äußeren Atmosphäre oder im Erdinnern befänden sich noch große Mengen schwerer Edelgase, etwa in der Form von chemischen Verbindungen.

2. Alle Edelgasatome sind besonders instabil. Atomtheoretisch ist dieses kaum zu erwarten, da die Instabilität eine Kerneigenschaft und der Edelgascharakter eine Eigenschaft der äußern Elektronenhülle ist*).

3. Der Anteil der Edelgase, den die Erde bei ihrer Entstehung mitbekommen hat, ist deswegen klein, weil sich die Edelgase bei der Entstehung des Sonnensystems durch keine chemische Bindung zurückgehalten, und einzig der Gravitation folgend an den Körpern mit der größten Masse, d. h. vor allem auf der Sonne angereichert haben.

Keine von diesen drei Erklärungen ist recht einleuchtend. Es ist vielleicht kein Zufall, daß die unerwartete „Seltenheit" eine gemeinsame Eigenschaft des Heliums und aller übrigen Edelgase ist.

Über die Gesamtmenge der Emanation in der Atmosphäre s. S. 24.

VI. Kosmisches Vorkommen der Edelgase.

Vorkommen in Meteoriten.

Ramsay[252]) fand 1895 in einem Meteoriten aus Augusta County (U. S. A.) Helium und Argon. Strutt[198]) bestätigte 1908 den Befund, aber nur für Helium; das Vorhandensein des Argons ist nach seiner Angabe zweifelhaft. In weiteren fünf Eisenmeteoriten (aus Greenbier County, Toluca, Charea, Rancho de la Pila und Oberkirchen) fanden Ramsay und Travers[147]) weder Helium noch Argon; allerdings waren die untersuchten Mengen sehr klein (im ersten Fall 10 g, in den vier andern nur 1 g). Paneth und Günther[214a]) wiesen Helium in einem Eisenmeteoriten aus Mt Joy (Ogg) nach; der He-Gehalt betrug $1{,}2$—$9{,}7 \cdot 10^{-6}$ ccm/gr; der Ra-Gehalt $0{,}47 \cdot 10^{-13}$. Daraus folgt für das Alter des Meteoriten die Zahl $660 \cdot 10^{6}$ Jahre.

Analoge Zahlen für den Steinmeteoriten aus Waconda (Cc) lauten: $0{,}56$—$1{,}8 \cdot 10^{-5}$ ccm He/gr; $7{,}1 \cdot 10^{-13}$ gr Ra im Gramm; Alter $80 \cdot 10^{6}$ Jahre.

Spektrale Daten über das Vorkommen der Edelgase im Weltall.

1. **Sonne.** a) Helium. Über die Entdeckung des Heliums auf der Sonne und seine spektrale Identifizierung mit dem irdischen Helium s. S. 4. Wir unterscheiden auf der Sonne die Photosphäre, die ein helles Spektrum mit dunklen Absorptionslinien gibt, die Chromosphäre mit einem aus hellen Linien auf dunklem Grunde bestehenden Spektrum und die

*) Man könnte vielleicht statt an eine innere Instabilität des Kerns an eine, aus der Elektronenanordnung folgende Zugänglichkeit des Kerns für äußere Einwirkungen denken; vgl. die Durchlässigkeit der Edelgasatome für langsame Elektronen, S. 316ff.

noch weiter außen liegende Sonnenkorona, deren Spektrum aus wenigen hellen Linien auf schwachem kontinuierlichen Untergrunde besteht.

Unter den dunklen Spektrallinien der Photosphäre (Fraunhoferschen Linien) kommen im allgemeinen keine Edelgas-, auch keine Heliumlinien vor (s. z. B. Pringsheim[253]), S. 123). In einigen Fällen soll es aber gelungen sein, auch die charakteristische gelbe Heliumlinie (D_3) als schwache Absorptionslinie zu beobachten (s. z. B. Young[41])). Besonders oft kommt dieses im Spektrum der Sonnenflecken vor; hier erscheinen die Heliumlinien manchmal dunkel auf hellem Grunde, manchmal wird nur die Linienmitte „umgekehrt" (s. z. B. Mitchell[256, 257]), Kreusler[255]), Pringsheim[253]), S. 215 und[254])).

Chromosphäre. Das Spektrum der Chromosphäre ist in ihrem untern Teil (sog. „umkehrende Schicht") äußerst linienreich („Flashspektrum"). Weiter nach oben verschwinden die meisten Linien, dafür werden aber andere stärker, insbesondere die Wasserstoff- und Heliumlinien. Nach Pringsheim[253]), S. 112, gibt es 11 Linien, die in allen Aufnahmen des Chromosphärenspektrums erscheinen, darunter 5 H-Linien, 2 Ca-Linien, eine grüne Linie (mit 1474 K bezeichnet), die wohl dem Fe angehört, und 3 Orthoheliumlinien (4472, 5876 und 7066 Å). Außerdem treten in vielen Aufnahmen noch zahlreiche andere Linien auf, darunter auch die meisten bekannten Ortho- und Parheliumlinien. Am zahlreichsten treten die Chromosphärenlinien, infolge günstiger Beobachtungsverhältnisse, während totaler Sonnenfinsternisse auf, so daß jede solche Finsternis die Vermehrung ihrer Anzahl bringt. Die Zusammenstellung der diesbezüglichen Ergebnisse findet man bei Young[22]) für die Finsternis von 1868, bei Lockyer[258]) für diejenige von 1893, bei demselben[259]) für die Finsternis von 1898 und bei Dyson[260]) für diejenigen von 1900, 1901 und 1905. In dieser letzten Zusammenstellung finden sich insgesamt über 1200 Linien (zwischen 3296 und 5876 Å); darunter sind 14 mit der Bezeichnung „He" versehen. Es sind aber dabei die Linien des Heliumfunkenspektrums (Fowlerserie, Pickeringserie) nicht berücksichtigt, da ihre Zugehörigkeit zum Helium damals noch unbekannt war; auch diese Linien sind im Chromosphärenspektrum vorhanden. In der erwähnten Zusammenstellung von Dyson[260]) findet man z. B. eine Linie bei 4686 Å; dieses ist (s. Tabelle 75, S. 212) die erste Linie der Fowlerserie. Die Intensität dieser Linien soll mit der Höhe zunehmen.

Im Spektrum der Korona scheinen bekannte Heliumlinien nur zufällig aufzutreten, wenn Teile der Chromosphäre oder Protuberanzen ins Gesichtsfeld des Spektrographen geraten (s. Dyson[260]), Pringsheim[253]), S. 214), über die mögliche Zugehörigkeit der grünen „Koronium"-Linie 5303 Å zum Helium s. S. 78 und 163.

b) Andere Edelgase. In Photosphären- und im Koronaspektrum sind bis jetzt keine Koinzidenzen mit den Spektrallinien des Ne, Ar, Kr, X und der Em festgestellt worden. Für die Chromosphärenlinien ist das Vorhandensein solcher Koinzidenzen mehrfach behauptet worden, so von Mitchell[261]) (Flashspektrum; Ne, Ar) und Liveing[263]) (Ar, Kr, X). Der Beweis ist aber in keinem Falle sicher (vgl. Mitchell[262]), Liveing[263])); Lockyer und Baxandall[264]) haben die Ergebnisse von Dewar nicht anerkannt, und auch Watson[303]) hat keine Chromosphärenlinien im Spektrum des Neons gefunden. Es ist aber zu beachten, daß die von Mitchell[261]) identifizierten Linien meist diejenigen des „zweiten"

Neonspektrums waren, die von Liveing und Dewar[70]) entdeckt, von den übrigen Beobachtern aber nicht beachtet wurden und erst später von Merton[908]) wiedergefunden wurden (vgl. S. 241).

Dyson[265]) hat im Chromosphärenspektrum nach Emanationslinien gesucht; das Ergebnis blieb zweifelhaft. Mitchell[266]) kam zu demselben Resultat, und Evershed[267]) konnte 1913 bei einem neuen Vergleich der Chromosphärenlinien mit denjenigen der Edelgase für keines der letzteren, außer Helium, einwandfreie Koinzidenzen feststellen.

2. **Sterne und Nebel.** a) Das Vorhandensein der Heliumlinien in Spektren gewisser Fixsterne wurde nach ihrer Auffindung im Chromosphärenspektrum im Jahre 1868 zuerst von Secchi[23]) und Lockyer[24]) endeckt, dann von zahlreichen andern Forschern bestätigt. Es treten die Ortho- und Parheliumlinien sowie die Linien des ionisierten Heliums (Fowler- und Pickeringserie) auf; die Pickeringserie ist sogar zuerst in Sternenspektren entdeckt worden (s. S. 211). Wir können auf die einzelnen diesbezüglichen Arbeiten nicht eingehen, sondern zählen nur, nach der Zusammenstellung von Guthnick[268]), diejenigen kosmischen Objekte auf, in denen die Heliumlinien beobachtet worden sind:

I. **Gasförmige Nebel** (Guthnick S. 483—493, 504—506):

a) Große „chaotische" Nebel. Beispiel: Orionnebel. Das Spektrum besteht aus hellen Linien; im wesentlichen die Balmerserie (H), dann gewöhnliche Heliumlinien, Heliumfunkenlinien (4686 Å) und die „Nebellinien" 5007, 4959, 4363 („Nebulium") sowie 3727—29 („Archonium").

b) Planetarische Nebel, Nebelsterne. Das Spektrum des „Kerns" ist dasjenige der O-Sterne (s. weiter unten); das Spektrum der Nebelhülle gleicht mehr dem typischen Nebelspektrum (s. oben).

II. **Neue Sterne** (Guthnick S. 435—446). Das Spektrum ist in typischen Fällen in der ersten Zeit nach dem Aufleuchten demjenigen der heißen Sterne (A-, B-Sterne) ähnlich: Heller Hintergrund, dunkle Absorptionslinien, zuerst wenige (erstes Stadium); beim Erreichen des Helligkeitsmaximums (zweites Stadium) werden die Absorptionslinien zahlreicher; hauptsächlich Metallfunkenlinien; auch Heliumlinien vielfach beobachtet (z. B. Nova Aquilae 1918, Nova Geminorum 1912). Drittes Stadium: Das Spektrum verwandelt sich in dasjenige der gasförmigen Nebel: wenige helle Linien auf dunklem Grunde, darunter die bekannten „Nebulium"linien; die meisten Absorptionslinien sind vollständig verschwunden. Außer den „Nebulium"linien ein charakteristisches Band bei 4640 sowie bei 4686 (Helium, Funkenspektrum). Viertes Stadium: Aus dem Nebelspektrum wird dasjenige der heißesten Sterne (O-Sterne): Nova Persei 1901. Die „Nebuliumlinien" verschwunden, die Heliumfunkenspektren dagegen noch vorhanden, daneben erscheinen die Wasserstofflinien (Balmerserie).

III. **Veränderliche Sterne** (Guthnick S. 446—454). Manche veränderlichen Sterne zeigen in gewissen Perioden auffallende spektrale Ähnlichkeit mit den neuen Sternen und planetarischen Nebeln, u. a. im Auftreten heller Wasserstoff- und Heliumlinien (R Aquarii, O Ceti, X Persei) in einem Spektrum, das sonst demjenigen kälterer Sterne entspricht (Spektralklassen F, G, M) und dementsprechend aus dunklen Linien auf hellem Grunde besteht.

IV. **Sonstige Fixsterne** (Guthnick S. 400—405). Wenn man die verschiedenen Sternspektren in der Reihenfolge der Farbänderung bzw. der Abnahme der Temperatur, wie jetzt üblich, in die Klassen O, B, A, F, G,

K, M, N, R ordnet, so lassen zahlreiche Spektraldaten folgendes über das Auftreten der Heliumlinien in den Spektren der verschiedenen Klassen aussagen:

Klasse O („Wolf-Rayet-Sterne"). In den ersten Unterklassen (Oa, Ob, Oc) helle Linien und Bänder auf dunklem Grunde (Anschluß an die Nebel); darunter die Wasserstofflinien, die Orthoheliumlinie 4472 sowie Linien der Fowler- und Pickeringserie (He^+). In den weiteren Unterklassen Od, Oe dieselben Linien meist schon dunkel auf hellem Grunde; darunter die Balmer- (H) und Pickeringserie (He^+) sehr gut entwickelt. (Die Pickeringserie an dem typischen Stern dieser Gruppe, ζ Puppis, zuerst entdeckt.) Die Linie 4688 (Fowlerserie, He^+) noch hell. In Oe auch zahlreiche dunkle Linien des gewöhnlichen Heliumspektrums vorhanden.

Klasse B („Heliumsterne" [Orion]). Die Linien des Heliumfunkenspektrums werden allmählich schwächer. Dagegen treten die Heliumbogenlinien in diesen Sternen am stärksten hervor, besonders in den mittleren Unterklassen (B_2); in den späteren (B_3 bis B_8) werden die Heliumlinien von Wasserstofflinien zurückgedrängt.

Klasse A („Wasserstoffsterne"). Heliumlinien nur in einigen Sternen der ersten Untergruppe (Ao) schwach vorhanden.

Klasse F, G (Sonne), K, M, N. Es treten im allgemeinen keine Heliumlinien auf, und die Wasserstofflinien verlieren allmählich ihre Bedeutung; es herrschen Metallinien vor, zuerst Funkenlinien, dann Bogenlinien; schließlich treten sogar Bandenspektren auf (Kohlenwasserstoffe, Cyan). Helle Wasserstoff- und Heliumlinien treten nur in einzelnen Ausnahmefällen auf, so bei einigen veränderlichen Sternen der Klasse M (s. oben). Im Sonnenspektrum (Klasse G) kann das Helium nur darum entdeckt werden, weil wir die Möglichkeit haben, das Spektrum der äußersten Sonnenschicht (der Chromosphäre) getrennt vom Gesamtlicht der Sonne zu beobachten.

b) Übrige Edelgase. Bezüglich des Auftretens der übrigen Edelgase, außer Helium, in Stern- und Nebelspektren ist dasselbe zu wiederholen, was über ihr Auftreten im Chromosphärenspektrum gesagt wurde: in keinem Falle ist es bis jetzt gelungen, Koinzidenzen zwischen den Sternspektren und den Spektren des Ne, Ar, Kr, X und der Em einwandfrei nachzuweisen. Als Beispiel soll angeführt werden, daß Küstner[269]) im Spektrum der Nova Geminorum 2 (1912) neben Helium auch Argon gefunden zu haben glaubte. Besonders unsicher sind die Behauptungen von Snyder[270]) und Giebeler[271]) über das Auftreten der Emanationslinien im Spektrum der Nebelflecken (Snyder) und der Nova Geminorum (Giebeler). Ein Versuch, radioaktive Vorgänge zur Erklärung des Leuchtens der Nebel sowie der Erscheinungen der neuen Sterne heranzuziehen, kann auf diesen spektralen Vergleichen nicht aufgebaut werden (s. Ramsay und Rudorf[B]), S. 15). Rutherford und Royds[956]) fanden beim Vergleich der von ihnen bestimmten Emanationslinien mit denjenigen der Sterne, Cameron und Ramsay[955]) mit den Spektren der Nebel keine Koinzidenzen.

3. **Theoretisches über die Verbreitung der Edelgase im Weltall.** Das Auftreten der Heliumlinien steht, wie aus dem oben angeführten Material ersichtlich, im engen Zusammenhang mit der Klassenzugehörigkeit der Sterne, also mit ihrem Alter bzw. Temperatur. Die Deutung dieses Zusammenhangs ist auf zweierlei Weisen versucht worden. Beiden Versuchen

liegt ein und dieselbe Grundvorstellung über die Sternevolution zugrunde, welche zuerst von Lockyer[272, 273]) entwickelt und von Herzsprung, Eddington u. a. in neuerer Zeit mit Hilfe der Lehre vom Strahlungsdruck ausgestaltet wurde (Guthnick S. 407—412). Die Sterne fangen ihre Evolution als dunkle, kalte Gebilde geringer Dichte und sehr großer Ausdehnung an; sie kontrahieren sich, werden dadurch wärmer und durchlaufen die Spektralklassen in der Richtung von M über K, G, F („Gigantenstadium") bis B und A; an diese heißesten Sternklassen schließen sich die Sterne der Klasse O und die gasförmigen Nebel (sowie die Novae) an; diese Formen können aber, infolge ihrer geringen Verbreitung wahrscheinlich kein normales Stadium in der Entwicklung der Sterne darstellen. Bei weiterer Entwicklung überwiegt der Wärmeverlust durch Ausstrahlung die Erwärmung durch Kontraktion; die Sterne durchlaufen dieselben Spektralklassen in umgekehrter Reihenfolge („Zwergstadium"), bis sie ganz dicht und dunkel werden.

Die erste Erklärung der diese Evolution begleitenden Änderungen der Spektraltypen lautet: Zuerst sind in den jungen, kalten „Giganten" zahlreiche Elemente vorhanden. Bei der Erhitzung verschwinden diese, anscheinend durch Dissoziation, so daß nur die leichtesten Elemente H und He zurückbleiben (A- und B-Typus). In der O-Klasse und in den Gasnebeln sind sogar diese Elemente fast verschwunden; es herrschen die auf der Erde unbekannten Elemente „Nebulium" und „Archonium" vor; für die Linien des Heliumfunkenspektrums (4686 usw.), die auch in den heißesten Sternen und Nebeln noch stark vertreten sind, nahm Lockyer an, daß sie einem Zerfallsprodukt des Heliums, dem „Protohelium" angehörten, wie er überhaupt alle Bogenlinien den Elementen, alle Funkenlinien den zugehörigen „Protoelementen" zuschrieb. Nach der Auffassung Lockyers müßte also das Helium und das Protohelium in gewissen Entwicklungsstadien den Hauptbestandteil der Sterne bilden.

Die moderne Theorie, besonders von Saha[274—278]) entwickelt, führt zu ganz andern Ergebnissen. Auch früher war bekannt, daß man aus Abwesenheit der Spektrallinien bestimmter Elemente (z. B. der schwereren Edelgase) im Spektrum eines Himmelskörpers noch nicht schließen darf, daß dieses Element wirklich abwesend sei; auch war es bekannt, daß die Spektren eines und desselben Elements unter verschiedenen Bedingungen verschieden aussehen, so daß aus dem Auftreten neuer Linien nicht unbedingt auf das Vorhandensein neuer Elemente geschlossen werden muß. Erst die Theorie von Saha hat aber versucht, die neueren Anschauungen über den Ursprung der Spektrallinien systematisch auf die Sternspektren anzuwenden und zu beweisen, daß die gesamte oben beschriebene Evolution ohne jegliche Änderung der chemischen Zusammensetzung der Sterne, also ohne Elementarzerfall und -aufbau, durch bloße Berücksichtigung der Anregungsbedingungen des Spektrums, erklärt werden kann. Der Grundgedanke ist: die Spektrallinien kommen durch Anregung eines Elektrons zustande (Bogenspektren), bzw. durch Abreißen eines Elektrons und die Anregung eines weiteren Elektrons (Funkenspektren) usw. Diese Vorgänge haben gewisse Wärmetönungen, die durch die Anregungs- bzw. Ionisierungsspannung gemessen werden. Sie können daher thermodynamisch mit Hilfe des dritten Wärmesatzes behandelt werden und führen bei jeder Temperatur und jedem Druck zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand. Je höher die Temperatur und je niedriger der Druck, desto größer ist die

Anzahl der Atome, die sich im angeregten bzw. inonisierten Zustand befinden. Wenn praktisch alle Atome eines Elements ionisiert sind, müssen seine Bogenlinien aus dem Spektrum verschwinden. Je größer die Ionisierungsspannung eines Elements, desto höher ist die Temperatur, die einem bestimmten Ionisationsgrad entspricht. Die Reihenfolge der Ionisierungsspannungen bestimmt das sukzessive Verschwinden der Bogenspektrallinien verschiedener Elemente aus dem Spektrum der heißen Sterne; ihnen folgen die Funkenspektren erster Ordnung (einfache Ionisation), dann diejenigen zweiter Ordnung (doppelte Ionisation) usw. Diese Verhältnisse bestimmen das Aussehen des Emissionsspektrums einer glühenden Gasmasse.

Für das Auftreten der Absorptionslinien (Fraunhofersche Linien) ist es notwendig, daß die Atome sich in genügender Anzahl im Grundzustand, der der betreffenden Spektrallinie entspricht, befinden. Bei vielen Elementen — z. B. beim He, Ne, H (Balmerserie) — ist dies für die im Sichtbaren gelegenen Linien nicht der Normalzustand, sondern einer der angeregten Zustände. Die Konzentration der „absorptionsfähigen" Atome wird dann, wie oben diejenige der emissionsfähigen Atome, durch Temperatur, Dichte und die entsprechende Anregungsspannung bestimmt. Folgende Tabelle 36 zeigt das Auftreten und Verschwinden einiger charakteristischen Linien in Sternenspektren.

Wir sehen in dieser Tabelle, wie die Balmerlinien des Wasserstoffs schon in der M-Klasse (als Absorptionslinien) erscheinen, da bei 4000° die Anzahl der „absorptionsfähigen" H-Atome schon genügend groß ist. Wegen der höheren Anregungsspannung des Heliums (etwa 20 Volt, s. S. 232) erscheinen die Heliumlinien 4472, 4713, 4388 erst in der B-Klasse, bei etwa 12000°. Wegen der vollständigen Ionisation des Ca verschwinden gleichzeitig alle Linien des Calciumbogenspektrums. Bei noch höherer Temperatur (etwa 20000°) treten die Linien des Heliumfunkenspektrums — zuerst in Absorption, dann in Emission — auf; bei 24000° (und 0,1 Atm. Druck) ist auch alles Helium ionisiert, und die bekannten Linien der übrigen Elemente sind wegen weitgehender Ionisation vollständig verschwunden. Die sogen. „Nebulium"-, „Koronium"- und „Archonium"linien entsprechen eben irgendwelchen auf der Erde nicht realisierbaren Ionisierungs- und Anregungsstufen bekannter Elemente. Rosseland[279]) hat besonders darauf hingewiesen, daß diese Linien evtl. dem Heliumspektrum angehören können; z. B. einem Zustand, in dem das eine Elektron sich auf einer angeregten Bahn (etwa der metastabilen Bahn 2^3S) befindet, während das zweite emittiert; nach Bowen sind es Linien des O^{++}, O^{+} und N^{+}.

Wenn diese Theorie richtig ist, so müßte sich das Vorhandensein des Heliums auf kälteren Sternen (G, K, M) durch das Auftreten der dem unangeregten Zustand entsprechenden Absorptionslinien offenbaren; diese liegen aber im extremen Ultraviolett (etwa 600 Å), und das entsprechende Spektralgebiet erfährt eine zu starke Absorption in der Erdatmosphäre, so daß die Nachprüfung unmöglich erscheint.

Es ist ohne weiteres verständlich, wie sich die Theorie von Saha auf das Sonnenspektrum anwenden läßt (s. Saha[274, 276, 278])). In der Photosphäre ist die Temperatur zu niedrig und der Druck verhältnismäßig hoch; darum treten keine Heliumlinien als Fraunhofersche Linien auf. In der Chromosphäre wird die thermische Anregung und Ionisation infolge zunehmender Verdünnung immer größer; dementsprechend werden die

Bogenlinien der Metalle schwächer, Funkenlinien stärker; auch Wasserstofflinien nehmen mit der Höhe zu; es erscheinen auch die Heliumbogenlinien sowie schließlich die am schwersten anregbaren Linien des Heliumfunkenspektrums.

Tabelle 36.

Relative Intensität der Heliumlinien sowie einiger andern typischen Linien in den Sternenspektren, nach Saha [287, 278].

Sternklasse		Temperatur nach Saha	Spektrallinien des									
			Heliumatoms			Heliumions			H	Ca	Ca+	Mg+
			4471	4713	4388	4686	4542	4860	4860	4227	3934	4481
Pe	Nebel					+	+					
Pf						+	+	+				
Oa	Wolf-Rayet Sterne	23–24000°	0			+	+	+				
Ob		22000°	0			100	12	10	0			
Oc			1			40	3	3	0			schwach
Od			1	2	3	20	10	20	10		2	schwach
Oe			15	4	5	8	5	25	10		2	1
Oe 5	Heliumsterne		15	5	6	5	4	25	20		5	1
B 0		18000°	22	6	10	2	2	25	25		3	2
B 2			22	6	10	1	0	35	35		4	3
B 3			10	3	7	0	0	40	40		4	4
B 5		14000°	5	1	3				60		8	7
B 8			4	0	1				80	schwach	+	7
B 9			0		0				90	schwach	+	7
A 0	Wasserstoffsterne	12000°							100	2	10	10
A 2									100	4	40	10
A 3									90	+	70	+
A 5									70	+	80	+
F 0	Gelbrote Sterne (Sonne)								50	+	120	+
F 5									40	15	150	schwach
G 0									20	20	200	schwach
G 5		7000°							15	+	200	0
K 0									10	60	150	0
K 5									5	+	+	
Ma	Rote Sterne	5000°							2	+	+	
Mb										100	schwach	
Mc		4000°							0	stark	schwach	
Mb										stark	0	

+ = beobachtet, aber keine Intensitätsangaben vorhanden.

3. Darstellung der Edelgase.

I. Heliumdarstellung aus Mineralien.

Die Tabelle 25 (S. 56) gibt den Heliumgehalt der als Material zur Heliumdarstellung in Betracht kommenden Mineralien wieder. Man sieht, daß bei vollständiger Ausnutzung des Minerals

aus 1 kg Thorianit etwa 9 Liter Helium,
aus 1 kg Monazit (mit 5—7 Proz. ThO_2) etwa 1 Liter ,,
aus 1 kg Cleveit etwa 8 Liter ,,

gewonnen werden können. 1 kg Pechblende, die gelegentlich ebenfalls zur Heliumdarstellung verwandt wurde, gibt höchstens 0,3 l Helium.

Heliumabgabe beim Zerkleinern.

Schon in grobe Stücke zerkleinert, geben die Mineralien merkliche Mengen Helium ab. Strutt[283]) fand, daß große Stücke Monazit täglich 0,002 cmm für 1 kg abgaben. Thorianit gab im Vakuum 0,069 cmm pro Tag und Kilogramm bei Zimmertemperatur und 0,018 cmm bei 0° ab. In einer Sauerstoffatmosphäre von 760 mm Druck blieb die Heliumabgabe unverändert. Dagegen hängt die Heliumabgabe stark vom Zustand des Kristalls ab: besonders ausgewählte, wenig verwitterte Thorianitkristalle gaben nur 0,0127 cmm He pro Tag und Kilogramm ab.

Da die Heliumbildung durch radioaktiven Zerfall 0,03 cmm jährlich für 1 kg Thorianit beträgt, so geht unter Laboratoriumsbedingungen täglich die Heliumproduktion von $^1/_2$—2 Jahren verloren. Man ersieht daraus, wie weit die Verhältnisse bei der natürlichen Lagerung der Mineralien von denjenigen im Laboratorium verschieden sein müssen, wenn sie eine dauernde Anhäufung des Heliums im Mineral ermöglichen.

Beim Pulvern steigert sich die Gasabgabe mit der Feinheit der Teilchen. Moss[282]) hat Pechblende im Vakuum gemahlen und auf diese Weise 1,11—1,17 Proz. des Heliumgehalts freigemacht. Strutt[283]) hat Monazit einer ähnlichen Behandlung unterzogen; er gibt folgende Tabelle an:

Tabelle 37.

Gasabgabe von 1 kg gepulvertem Monazit (nach Strutt).

Zeitpunkt nach Beginn des Versuchs } t =	0,031	0,59	1,6	2,6	4,6	10,6	33,0 Tage
Geschwindigkeit der Heliumabgabe } $\frac{dV}{dt}$ =	261	76,6	17,1	12,3	9,57	4,38	1,14 $\frac{cmm}{Tag}$

Die in 33 Tagen im ganzen abgegebene Gasmenge betrug in diesem Fall nur 0,2 Proz. des im Mineral vorhandenen Heliums.

Gray[284]) hat aber gezeigt, daß man durch viel feineres Mahlen die Ausbeute noch bedeutend steigern kann. Wenn Thorianit bis zur Teilchengröße von 9 μ zerkleinert wurde, so betrug die Heliumabgabe 16 Proz., bei 3 μ 28 Proz.; hiermit war aber eine gewisse Grenze erreicht; noch feineres Mahlen (bis 1 μ) führte zu keiner Vergrößerung der Ausbeute; über wahrscheinliche Erklärung s. S. 54.

Heliumdarstellung durch Erhitzen.

1. **Gang der Heliumabgabe.** Lockyer[31]) war der erste, der feststellte, daß Helium durch bloßes Erhitzen des Cleveits im Vakuum gewonnen werden kann. Infolge der Erweichung des Glases ging man zuerst nicht über dunkle Rotglut hinaus. Ramsay[48]) und Travers[188]) fanden aber, daß dabei weniger als die Hälfte des im Mineral vorhandenen Heliums ausgetrieben wird. Später bewies Wood[285]), daß man die Ausbeute durch Temperatursteigerung bis 1000° auf 90 Proz. und mehr steigern kann; zu demselben Schluß kamen auch Sieverts und Bergner[1431]). Nachfolgend geben wir die in der Literatur vorhandenen quantitativen Daten wieder:

Tabelle 38.

Heliumentwicklung beim Erhitzen von Mineralien

Mineral	Heliumgehalt ccm im g	Es werden abgegeben beim Erhitzen auf:							
		280 bis 300°	450°	500°	720°	750°	900°	1000°	1200°
Cleveit (T)	—	—	—	—	1,5 ccm*)	—	—	—	—
„ (S.B.)	8,1	—	—	9,5 %	—	50 %	—	94 %	100 %
Thorianit (R.)	9,5	—	—	—	3,5 ccm*)	—	—	—	—
„ (W.)	—	0,7 %	—	8,5 %	—	62,3 %	—	100 %	—
Monazit (W.)	—	0,7 %	12,7 %	—	68,6 %	—	88,5 %	—	98,3 %
Fergusonit (R.T.)	1,8	—	—	—	1,1 ccm*)	—	—	—	—

(T.) = Travers[188]); (S. B.) = Sieverts und Bergner[1431]); (R.) = Ramsay[192]); (W.) = Wood[285]); (R. T.) = Ramsay und Travers[187])

*) bei Rotglut.

Nach Bordas[199]) gibt kein radioaktives Mineral unter 250° merkliche Mengen Helium ab.

Bei den Versuchen Woods[285]) wurde das Erhitzen jedesmal so lange fortgesetzt, bis im Laufe eines Tages keine merkliche Menge Gas mehr herauskam; dann erst wurde die Temperatur gesteigert. Einzelne Versuche dauerten einige Wochen. Man sieht, daß bei Temperaturen unter 900° auch beliebig lange fortgesetztes Erhitzen nicht zur Austreibung des gesamten Heliums führen kann. Die Gasabgabe geschieht, nach Wood, beim Thorianit und Monazit in verschiedener Weise: Beim Thorianit setzt die Gasabgabe bei etwa 500° ein, läßt aber schnell nach; bei 750°

findet eine starke, nur langsam abklingende Abgabe statt, und bei 1000° entweichen plötzlich die letzten Gasreste. Beim Monazit wird die Entwicklung schon bei 450° merklich, die Erschöpfung ist bei einzelnen Erhitzungsstufen schwer zu erreichen, die Gasabgabe geht gleichmäßiger und allmählicher vor sich, als beim Thorianit.

2. **Darstellung des Heliums im Laboratorium durch Erhitzen von Mineralien.** Nach den oben erwähnten Versuchen von Wood und Sieverts und Bergner ist das Erhitzen im Vakuum auf 1000—1200° wohl als die einfachste Methode zur Heliumdarstellung im Laboratorium zu betrachten, die verhältnismäßig schnell alles im Mineral enthaltenes Gas auszutreiben gestattet. Als Gefäßmaterial kommt Quarz (Wood[285]), Eisen (Holborn und Schultze[1297]) oder Porzellan (Sieverts und Bergner[1481]) in Frage. Quarz hat den Nachteil, daß es gewisse, wenn auch geringe Mengen Helium durchläßt (s. S. 366 ff.). Die röhrenförmigen Gefäße werden mit dem gepulverten Mineral beschickt und dann entweder elektrisch (Sieverts und Bergner) oder mit einer Gebläseflamme (Holborn und Schultze) erhitzt.

Wenn man sich mit der Hälfte des vorhandenen Heliums begnügen will, so kann man in Gefäßen aus Hartglas arbeiten, die das Erhitzen auf Rotglut aushalten. Die Beschreibung solcher Apparaturen findet man z. B. bei Travers[280]) (S. 111); Strutt[198]) hat bei seiner Untersuchung über den Heliumgehalt gewöhnlicher Mineralien große Substanzmengen (bis 1 kg) in langen Stahlzylindern elektrisch auf dunkle Rotglut erhitzt.

3. **Technische Darstellung des Heliums durch Erhitzen von Mineralien.** In Deutschland werden von der Glühstrumpfindustrie jährlich etwa 500 t Monazitsand verarbeitet. Daraus könnten — worauf Peters[287]) aufmerksam machte — als Nebenprodukt etwa 500 cbm Helium gewonnen werden; es genügt zu diesem Zwecke, den Monazit vor seinem Aufschluß auf 1000° zu erhitzen. Die Auer-Gesellschaft bringt jetzt auf diese Weise dargestelltes, etwa 75 proz. Helium in den Handel.

Heliumdarstellung durch Aufschluß.

In den grundlegenden Versuchen von Hillebrandt[27]) und Ramsay[28]) wurde der Uraninit mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Dagegen wandten Cleve und Langlet[30, 33]) das Schmelzen mit Kaliumbisulfat an. Lilienfeld[399]) hat Cleveit mit Kaliumbichromat aufgeschlossen. Für den Aufschluß von Zirkonen benutzte Strutt[203]) das Schmelzen mit Borax bei Rotglut in einem Platinschiffchen, das sich in einem Quarzrohr befand; um zu starkes Schäumen im Vakuum zu vermeiden, wurde das Rohr mit Sauerstoff gefüllt. Beim Aufschluß von Versteinerungen (Koprolithen, Knochen) benutzte Strutt[201]) Salzsäure; auch Autunit wurde von Soddy[218]) und Piutti[213]) mit HCl im Vakuum aufgeschlossen. Thorianit und Pechblende schloß Strutt[547]) mit Salpetersäure auf.

Von allen diesen Methoden haben die Aufschlüsse mit H_2SO_4 und $KHSO_4$ die meiste Verbreitung gefunden.

1. **Aufschluß mit $KHSO_4$.** Langlet[33]) benutzte ein langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, das mit $MgCO_3$, einer Cleveit-$KHSO_4$-Mischung und CuO gefüllt wurde; der Aufschluß geschah im CO_2-Strom, und die Gase wurden über KOH aufgefangen. Auch Ramsay benutzte vielfach

diese Methode. Nach Travers[280]), S. 112, nimmt man gleiche Teile gepulverten Minerals und reinen (nitratfreien), geschmolzenen und gepulverten $KHSO_4$. Das Gemisch schäumt stark bei der Reaktion. Nach Ramsay springen die Röhren oft. Stark, Fischer und Kirschbaum[286]) benutzten daher Porzellanröhren, die in einem Verbrennungsofen unter Durchleiten von CO_2 erhitzt wurden. Die Gasentwicklung setzte bei 250° ein und war bei 400° beendigt.

Über die bei der $KHSO_4$-Schmelze erreichbare Ausbeute sagt Travers[280]), S. 112, daß diese Methode zwar schnell arbeitet, jedoch zu keiner vollständigen Austreibung des Heliums führt, und daher zu quantitativen Heliumbestimmungen ungeeignet sei. Demgegenüber scheint aber aus Tabelle 25, S. 56 zu folgen, daß wenigstens bei den dort angeführten Mineralien (Uraninit, Thorianit, Monazit) der $KHSO_4$-Aufschluß eine praktisch vollständige Heliumausbeute zu geben vermag.

2. **Aufschluß mit Schwefelsäure.** Man gibt zum gepulverten, im Vakuum befindlichen Mineral verdünnte Schwefelsäure (nach Travers 1 Tl. H_2SO_4 : 4 Tl. H_2O), und erhitzt auf 150°. Die Beschreibung der Apparatur findet man z. B. bei Travers[280]), S. 113, Strutt[195, 201]) und Ewers[1124b]). Der letzte arbeitet nicht im Vakuum, sondern in einem CO_2-Strom.

Die Ausbeute wird nach Travers[280]), S. 113, erst bei sehr lange fortgesetztem Kochen quantitativ. Zur Heliumbestimmung in Mineralien empfiehlt Travers tagelanges Kochen mit H_2SO_4. Aus Tabelle 25 ist ersichtlich, daß manche Heliumbestimmungen durch H_2SO_4-Aufschluß zu kleine Werte geliefert haben, offenbar infolge zu kurzer Erhitzungsdauer.

Verunreinigungen des aus Mineralien dargestellten Heliums.

Das Helium ist je nach dem Mineral und nach der Darstellungsart verschieden rein. Beim Aufschluß mit Säuren können größere Mengen Gas neu entstehen, z. B. H_2S, wenn das Mineral Sulfide enthält. Dieses wird bei der Darstellung durch Erhitzen vermieden (Wood[285])). Dagegen kann beim Erhitzen Wasserstoff aus H_2O und niederen Oxyden, oder CO und CO_2 aus organischen Bestandteilen des Minerals entstehen. Beimengungen, die im Mineral als solche vorhanden sein können, sind N_2, CH_4, und Ar (Ne, Kr, X nur in verschwindend geringen Mengen). Um Helium von allen diesen Bestandteilen zu befreien, kann man sie einzeln chemisch binden; am einfachsten reinigt man aber durch Ausfrieren (mit flüssigem Wasserstoff!*)), oder durch Adsorption an gekühlter Kohle. Am wirksamsten wäre natürlich die Behandlung mit in flüssigem Wasserstoff gekühlter Holzkohle. Am schwersten ist die Entfernung von Neon; daher ist jede Verunreinigung mit Luft während der Heliumdarstellung sorgsam zu vermeiden.

II. Heliumdarstellung aus Erd- und Quellgasen.

Darstellung kleiner Heliummengen aus Quellgasen.

Das Quellgas von Bath, das etwa 0,15 Proz. Helium enthält, wurde gelegentlich zur Heliumdarstellung benutzt, so z. B. von Dewar[289]). Der Einwand von Ramsay (s. z. B.B), S. 110), Helium aus den Bath-Gasen

*) S. z. B. Travers, Senter und Jaquerod[288]).

sei besonders neonreich, und daher zur Reindarstellung ungeeignet, ist nach S. 39 kaum begründet. Viel besser als die heliumarmen Bath-Gase eignen sich zur Heliumgewinnung die Quellgase von Bourbon-Lancy, Maizières und Santenay, die nach Tabelle 15 bis 10 Proz. Helium enthalten. Wie Moureu (s. z. B. die Diskussion zu[291])) und Bouty[1109]) mitteilen, wurden diese Gase auch tatsächlich zu diesem Zweck ausgenutzt. Ihre Ergiebigkeit ist aber viel zu klein, um eine technische Verarbeitung zu ermöglichen*).

Technische Heliumdarstellung aus Erdgasen in den Ver. Staaten.

1. **Das Rohmaterial.** Über die Geschichte des Vorschlags, Helium zur Füllung von Luftschiffen zu verwenden, s. S. 150. Als dieser Vorschlag 1915 von Ramsay erneuert wurde, ging man zunächst in England auf die Suche nach passenden Gasen und fand solche in Canada (s. S. 47). Als die Vereinigten Staaten in den Krieg eintraten, wurde auf Veranlassung von Moore die Heliumgewinnung aus den schon 1907 von Cady und McFarland untersuchten Erdgasen (s. Tabelle 19 und 20, S. 43—47) ins Auge gefaßt. Es wurde das Petroliafeld gewählt, das eine große Ergiebigkeit mit hohem Heliumgehalt verband. Dieses Feld hat etwa 10×8 km Fläche und weist eine große Anzahl von Gasquellen auf. Die Gase werden in einer 150 km langen Leitung nach Fort Worth und Dalles geleitet und dort als Leuchtgas benutzt. Wir entnehmen den Tabellen 13 und 20 die wesentlichen Daten über diese Gase:

He	N_2	O_2	CH_4	C_2H_6 usw.	CO_2	
0,93	3,13	0,54	56,85	10,33	0,25	Vol.-Proz.

Die Ergiebigkeit betrug 1918 etwa 6000 cbm He täglich ($2{,}4 \cdot 10^6$ cbm jährlich**)). Der Gehalt und die Ergiebigkeit schwanken, da immer neue Quellen in die Leitung aufgenommen werden. Schon 1918 wurde vermutet, daß das Feld vor dem nahen Versiegen steht; 1926 gab Moore[300]) an, das Petrolia-Feld „liege in den letzten Zügen". Jedoch sollen andere Felder mit großen Heliumvorräten in der Nähe vorhanden sein (s. S. 47).

2. **Die Versuchswerke.** 1918 errichtet das amerikanische Marineministerium drei Heliumversuchswerke:

Versuchswerk Nr. 1 (Fort Worth). Linde Air Products Co. Eröffnet am 6. März 1918. Die Verflüssigung geschah nach Linde durch Ausdehnung ohne Arbeitsleistung. Produktion September 1918 etwa 150 cbm 70 proz. Helium täglich. Januar 1919 geschlossen, vergrößert und Januar 1921 wieder eröffnet (s. weiter unten).

Versuchswerk Nr. 2 (Fort Worth). Air Reduktion Sales Co. Eröffnet am 1. Mai 1918. Verflüssigung nach Claude (Kompression auf nur 20 Atm., Entspannung mit Arbeitsleistung). Produktion Herbst 1918 75 cbm Helium täglich. Eine kontinuierliche Heliumproduktion konnte nicht erreicht werden. Januar 1919 geschlossen.

*) Nach Lepape[301]) wurden während des Krieges Versuche zur Heliumgewinnung auch an der Quelle von Colombières sur Orb angestellt, deren Gase nach der CO_2-Entfernung 0,45 Proz. Helium enthalten.

**) Wie Lepape[301]) mitteilt, ist nach einem Vertrag zwischen dem Staat und der Loan Star Gas Co., der das Feld gehört, seit 1919 die Gasentnahme aus den Quellen von Petrolia auf $2{,}8 \cdot 10^5$ cbm Gesamtgas täglich beschränkt worden, was etwa 2500 cbm Helium entspricht.

Versuchswerk Nr. 3 (Petrolia). Jefferies-Norton Co. Neues Verfahren zur Luftverflüssigung unter Verwendung geringer Drucke und drei hintereinander geschalteter Expansionsmotore. Am 2. April 1919 gab das Werk zuerst 20 proz. Helium; es gelang aber nicht, eine regelmäßige Produktion einzurichten. Juli 1921 endgültig geschlossen.

Die Gesamtproduktion der Versuchswerke betrug bis zum Waffenstillstand (Okt. 1918) 4500 cbm, bis zur Schließung der Werke 6000 cbm.

Selbstkosten von 1 cbm etwa 93 proz. Helium betrugen auf dem Linde-Versuchswerk 11—14 Dollar für 1 cbm (Moore[300]).

3. **Das neue Lindewerk.** Da sich von den drei Versuchsanlagen das Lindewerk am besten bewährt hatte, wurde in Fort Worth eine größere Anlage dieser Art erbaut und Januar 1921 in Gang gesetzt:

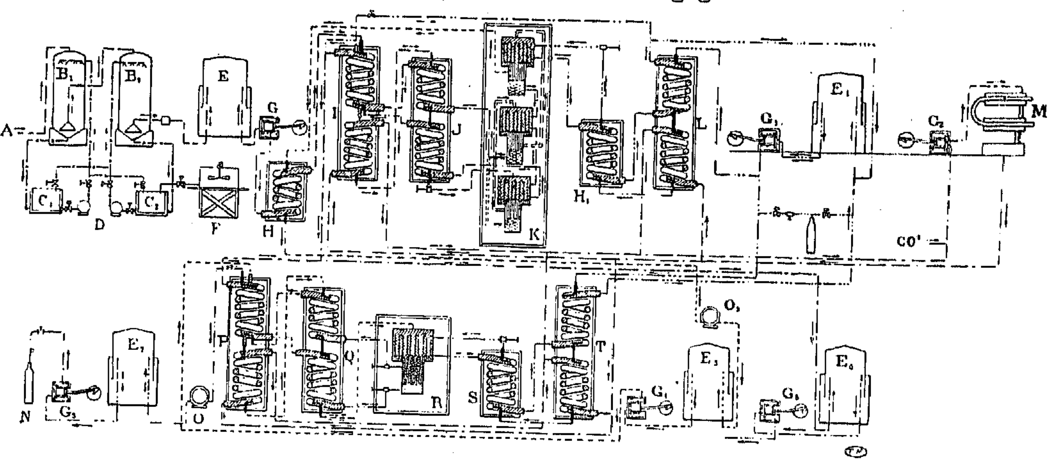


Fig. 5. Schema des Heliumwerkes in Fort Worth.

— × — × —	Kalkmilchleitungen	— ·· — — ·· — ··	He, rein
— — — —	Rohgasleitungen	=:=:=	$He + N_2 + O_2 + C_x H_y$ (hochprozentig)
— · — · — · —	Leitungen für das heliumfreie Gas	= = = =	$He + N_2$
— ·· ·· ·· — ··	Stickstoff zur Kühlung	= = ====	$C_x H_y$ (niedrigprozentig)
— — ·· — —	Unausgenutzter Stickstoff	··········	$O_2 + C_x H_y$ (hochprozentig)
— — — — —	CO_2 zur Kühlung		Gleichgewichtsventil
— — — — — · —	He, unrein		Entspannungsventil

Abscheidung von CO_2: A. Eintritt des Naturgases; B_1, B_2 – Kokssäulen – C_1, C_2 – Filter; D – Pumpen; E – Gasometer für das von CO_2 befreite Naturgas (283, 150 cbm); F – Behälter mit Kalk.

Abtrennung des He: G – Kompressor; H – He-Wärmeaustauscher; I – Vorkühler mit N_2; G_1 – N_2-Kompressor; E_1 – N_2-Gasometer (283, 150 cm); G_2 – CO_2-Kompressor; M_1 – CO_2-Kondensator.

He – Reinigung: O_1 – Gaszähler; E_3 – Gasometer für Rohhelium (424 cm); G_4 – Rohhelium – Kompressor; P – Vorkühler für He; Q – Wärmeaustauscher mit He; R – He-Rektifikationssäule; O – Gaszähler für reines He; E_2 – Gasometer für reines Helium (283, 150 cbm); G_3 – Kompressor für reines He; N – Bombe mit reinem komprimiertem Helium; S – Wärmeaustauscher mit N_2; F – Vorkühler mit N_2; E_4 – Gasometer für das von He befreite Naturgas; G_5 – Kompressor für das von He befreite Naturgas, das in die Gasleitung der Loan Star Gas Co zurückkehrt.

Arbeitsweise: a) Zuerst wird die Kohlensäure entfernt. Dieses geschah früher mittelst Kalkmilch in Skrubbern ($B_1 B_2$) bei kleinem Druck. Da das Gas in der aus Petrolia kommenden Leitung unter Druck steht, und für die Verflüssigung wieder komprimiert werden muß, führte Moore[300]) neuerdings die Hochdruckabsorption mit NaOH-Lösung ein, wobei die Lösung direkt in die Leitung, im Gleichstrom mit dem Gas, eingeführt wird. Na_2CO_3 wird wiedergewonnen.

b) Das CO_2-freie Gas wird in G auf 200 Atm. komprimiert und die Kompressionswärme mit strömendem Wasser abgeleitet.

c) Das Gas wird mit Hilfe eines CO_2-Zyklus (G_2M) vorgekühlt, wobei Wasserdampf ausgeschieden wird; dann folgt weitere Vorkühlung in J durch die aus dem Verflüssiger aufsteigenden Dämpfe im Gegenstrom.

d) Alle Gase, mit Ausnahme von Helium, werden nach Linde größtenteils verflüssigt.

e) Der unverflüssigte Anteil wird in einer dreiteiligen Kolonne (K) fraktioniert kondensiert. Der obere Teil wird mit besonders hergestelltem flüssigem Stickstoff, der mittlere mit dem Kondensat aus dem oberen, der untere mit dem Kondensat aus dem mittleren Teil gekühlt.

Alle bei diesem Prozeß kondensierten Gase werden wieder verdampft, dem neueintretenden Naturgas entgegengeführt und in die städtische Gasleitung zurückgegeben.

Das Rohprodukt enthielt früher nach der Rektifikation 65 bis 70 Proz. Helium. Nach Moore[300]) hat es sich für die Ausbeute als vorteilhafter erwiesen, ein geringerprozentiges Produkt (50 Proz. He und weniger) zu erzeugen; die Reinigungsapparate können auch ein solches Rohprodukt glatt verarbeiten.

Die Reinigung geschieht, indem man das Gas, auf 70 Atm. komprimiert, noch einmal durch eine Lindesche Verflüssigungsapparatur und eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Rektifikationssäule schickt. Das gereinigte Produkt enthielt 92—93 Proz. Helium.

Die Produktion. Das Werk besteht aus 6 Einheiten, mit einer Kapazität von je 1200 cbm Naturgas stündlich, und wurde auf eine Leistung von etwa 850 cbm 90 proz. Helium täglich berechnet. Tatsächlich betrug die Produktion 1922 durchschnittlich 400 cbm täglich (Moore[294])). Im Jahre 1924 wurden 600 cbm täglich erzeugt (Adm. Moffett[445])). 1926 gab Moore[300]) an, das Werk könnte 1000 cbm 90 proz. Helium täglich erzeugen; tatsächlich sei aber die Produktion infolge ungenügender Gaslieferung aus den der Erschöpfung nahen Petroliafeldern niedriger. Die Gesamtproduktion bis 1926 wird von Moore zu etwa 700 000 cbm angegeben, davon 600 000 cbm nach dem 30. Sept. 1923, also 1924—25 durchschnittlich 750 cbm täglich.

Die Kosten. Vor 1918 betrug die Gesamtmenge an verfügbarem Helium auf der Erde nach Moore[292]) 3—4 cbm; seinen Preis konnte man auf 60 000 Dollar für 1 cbm schätzen. Das Linde-Versuchswerk lieferte, wie erwähnt, Helium zu 11—14 Dollar für 1 cbm. Die Selbstkosten betragen auf dem neuen Linde-Werk nach dem Voranschlag 2 Dollar für 1 cbm (Cottrell[290])). Als tatsächlichen Selbstkostenpreis gibt Moore[300]) für 1922 4 Dollar für 1 cbm an, Damm[295]) 3,5 Dollar. Mitte 1924 senkten sich die Selbstkosten auf 2,6 Dollar, im Sommer

1925 bis auf 1 Dollar für 1 cbm. Wenn das Werk nur die Hälfte seiner Leistungsfähigkeit ausnutzen kann, betragen die Kosten 1,3 Dollar für 1 cbm. In allen diesen Zahlen ist die Amortisation nicht inbegriffen.

Das Werk unterstand zuerst dem Navy-Departement, jetzt dem Bureau of Mines. Die wesentliche Frage für seine Arbeitsfähigkeit und Erweiterung ist die Sicherung genügend ergiebiger Heliumquellen, die alle in Privatbesitz sind. Durch ein Gesetz sollte dem Staat das Recht auf den Erwerb von Heliumquellen gesichert werden (Moore[300]).

4. **Die Reinigungsanlagen.** Zuerst wurden zwei Anlagen zur endgültigen Reinigung des 90proz. und zur Regenerierung des in Luftschiffen verunreinigten Heliums geplant. Die Anlage auf dem Langley-Flugfeld wurde nicht fertiggestellt. Die zweite, bewegliche Anlage wurde in zwei Eisenbahnwagen eingerichtet. Diese wurde mit Kohle-Absorptionsapparaten ausgestattet (s. S. 104). Die Kosten der Reinigung betrugen aber 0,7—1 Dollar für 1 cbm 80proz. Helium; dieses war bei den gefallenen Kosten für das „frische" Helium nicht mehr wirtschaftlich. Die Anlage wurde daher neuerdings für Reinigung durch bloße Abkühlung umgebaut. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die inzwischen auf dem Flugplatz Lakehurst gebaute Reinigungsanlage ohne Kohle sehr gute Resultate ergab. Helium wird einfach unter einem Druck von 125 Atm. durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Spirale geleitet. Die Apparatur ergibt 98proz. Helium. Sie kann sogar 48proz. Gas verarbeiten (600 cbm stündlich), obwohl sie auf 80proz. berechnet wurde. Die Kosten betragen nur 0,07 bis 0,10 Dollar für 1 cbm.

Über die Verwendung von so gewonnenem Helium für die Luftschiffahrt s. S. 150.

Die oben angeführten Daten sind den Berichten von Cottrell[290, 291] und Moore[292, 293, 294, 300] entnommen. Referate über die Heliumproduktion in den Ver. Staaten findet man bei Damm[295], Gohlcke[296], Porlezza[308], Davis[297], Lesnianski[298], Worobjew[299] und Lepape[301].

Vorschlag zu einer andern Methode der Heliumisolierung aus Naturgasen, die auf fraktionierter Diffusion beruht[353] s. S. 108. Über die Reinigung des Heliums siehe noch das Patent[302].

Versuche zur industriellen Heliumdarstellung in Canada und Italien.

1. **Canada.** Schon 1917 wurde der Versuch gemacht, die Erdgase von Canada (Zusammensetzung s. Tabelle 22, S. 48) zur Heliumgewinnung auszunutzen; die erste Versuchsanlage wurde in Hamilton (Ontario) errichtet; sie gab bei einmaliger Rektifikation 5proz., bei weiterer Reinigung 87proz. Helium. Im Herbst 1918 wurde zur Errichtung einer neuen Versuchsanlage in Calgary (Alberta) geschritten. Die Gase von Calgary (s. Tabelle 22) haben etwa die gleiche Zusammensetzung wie diejenigen von Hamilton, sind aber viel ergiebiger. Die Anlage in Calgary arbeitete nach dem Verfahren von Claude; von jeder äußern Kühlung (CO_2-Zyklus, flüss. Stickstoff) wurde abgesehen. Sie arbeitete vom 1. Dezember 1919

bis zum 17. April 1920 und lieferte regelmäßig Helium von 87—90 Proz. Reinheit (Mc Lennan[304]). Mc Lennan machte den Vorschlag, in Calgary eine große Heliumfabrik zu errichten, die die Gesamtgasmenge der Bow Island-Leitung bewältigen und etwa 250000 cbm Helium jährlich liefern könnte; die Selbstkosten berechnete er zu 2 Dollar für 1 cbm.

Zur Reinigung des 90proz. Gases diente in Calgary eine besondere Anlage, in der das Rohgas, auf 100 Atm. komprimiert, mit Hilfe von unter vermindertem Druck siedender Luft auf —200° abgekühlt wurde; das so gereinigte Produkt enthielt weniger als 1 Proz. Verunreinigung. Edwards und Elworthy[305]) bauten außerdem einen Apparat, in dem Helium mit 12 Proz. (nach Mc Lennan[304]) sogar 20 Proz.) Stickstoff durch Überleiten über Kohle im kontinuierlichen Strom gereinigt werden konnte. Eine auf ähnlichem Prinzip beruhende, kontinuierlich arbeitende Reinigungsapparatur hat dann Lang[306]) beschrieben. Da Stickstoff die einzige bedeutende Verunreinigung bildet, kann der Gang des Prozesses mit Hilfe einer Dichtewage verfolgt werden. Das Endprodukt enthält über 99 Proz. Helium.

McLennan und Shrum[436, 437]) beschreiben eine Methode zur weitgehenden Reinigung des zur Verflüssigung bestimmten Heliums durch Ausfrieren in flüssiger Luft, die unter 5 mm Druck siedet, und nachherige Behandlung mit Kohle.

Nach McLennans Bericht[166a]) scheint die Anlage in Calgary bis 1926 nicht weiter ausgebaut zu sein. Statt dessen wird die Verwendung der heliumreicheren Gase von Peel (S. 48), in der Nähe von Toronto, zur dauernden Versorgung des dortigen Kältelaboratoriums geplant. Die Gasmenge in Peel ist für eine industrielle Ausnutzung viel zu gering.

Ein Referat über die Heliumgewinnung in Canada findet man bei Bridel[307]).

2. **Italien.** Nach Porlezza[308]) wurde in Italien während des Krieges die Gewinnung von Helium aus den toskanischen „soffioni" geplant. Die Gasausströmungen von Larderello bestehen hauptsächlich aus überhitztem Wasserdampf; er wird in einem Turbinenwerk ausgenutzt. Die Zusammensetzung der Gase nach der Entfernung von H_2O, NH_3 und Borsäure findet man in Tabelle 23 (S. 50). Wenn die sauren Bestandteile (CO_2, H_2S) absorbiert werden, hinterbleibt ein Rest von folgender Zusammensetzung in Vol.-Proz.:

CH_4	H_2	N_2	O_2	Ar	He
30,70	42,24	23,28	3,10	0,42	0,26

Diese Gase sollten nach Entfernung von Wasserstoff in einer Claudeschen Apparatur verflüssigt und der unkondensierte Rest zur Heliumdarstellung verwandt werden. Nach Waffenstillstand wurden die Versuche abgebrochen. Über die Ergiebigkeit dieser Gasquellen scheinen keine Angaben vorzuliegen.

Über die Versuche an Quellgasen s. S. 83.

III. Darstellung der Edelgase durch fraktionierte Kondensation und Destillation der Luft.

Folgende Tabelle 39 enthält die wesentlichen Bestandteile der Luft in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte, unter Auslassung von CO_2 und H_2O.

Tabelle 39.

Zusammensetzung der Luft.

	He	Ne	N_2	Ar	O_2	Kr	X
Vol.-Proz.	0,0005	0,0018	78,0	0,932	21,0	0,0001	0,00001
Siedepunkt ⁰ C	−269	−246	−196	−187	−183	−152	−109

Bei der Luftverflüssigung und Fraktionierung müßten sich also zunächst drei Grundfraktionen trennen lassen: eine leichte (He + Ne), eine mittlere (N_2 + Ar + O_2) und eine schwere (Kr + X). Diese Trennung wird dadurch erschwert, daß die mittlere Fraktion allein 99,9976 Proz. der Luft ausmacht, während die leichte 0,0023 Proz. und die schwere nur 0,0001 Proz. beträgt. Nichtdestoweniger läßt sich, infolge der großen Differenz der Siedepunkte, die Abtrennung der leichten Fraktion (He + Ne) ziemlich leicht technisch durchführen. Für die technische Abtrennung der schweren Fraktion (Kr + X) liegen einige Vorschläge vor, deren praktische Ergebnisse noch nicht bekannt geworden sind. Die weitere Trennung der Bestandteile der einzelnen Fraktionen (He — Ne, N_2 — Ar — O_2, Kr — X) kann ebenfalls durch fraktionierte Destillation erfolgen.

Abtrennung der leichten Luftbestandteile (He + Ne).

Bei der Luftverflüssigung müssen die leichten Edelgase Helium und Neon zusammen mit dem evtl. vorhandenen Wasserstoff bis zuletzt unkondensiert bleiben. Eine möglichst vollständige Luftverflüssigung bietet also den Weg zur Darstellung eines hochprozentigen Helium-Neongemisches. Eine solche Verflüssigung kann unter gewöhnlichem Druck mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff erzielt werden. Liveing und Dewar[71]) haben auf diese Weise im Jahre 1900 die leichten Luftbestandteile isoliert und spektral untersucht. Dewar[312]) hat die Methode dann so weit verbessert, daß er ein Gemisch von 38 Proz. N_2 mit 4 Proz. H_2 und 58 Proz. He + Ne kontinuierlich darstellen konnte. Diese Methode kann wegen der Unzugänglichkeit des flüssigen Wasserstoffs keine weite Verbreitung finden; wohl aber wendet man sie z. B. in Leyden zur wirksamen Reinigung des Heliums und Neons an (S. 101).

Auch ohne flüssigen Wasserstoff kann man eine weitgehende Anreicherung der leichten Bestandteile der Luft erreichen. Ramsay und Travers[60]) (s. auch[280]), S. 228) haben dieses ebenfalls im Jahre 1900 dadurch erreicht, daß sie die Luft in einem geschlossenen Kreise immer wieder durch eine Hampsonsche Verflüssigungsanlage schickten. Das Ergebnis war (nach Entfernung von O_2 und N_2) ein Rohargon mit 10 Proz. (He

+Ne). Claude[313]) gab als erster 1908 ein technisches Verfahren an, das in Anschluß an die übliche Luftrektifikation ein viel höherprozentiges Helium-Neongemisch zu liefern imstande war (50 Proz. He/Ne + 50 Proz. N_2). Das Prinzip besteht darin, daß man die „Restgase" nach der möglichst weitgehenden Luftverflüssigung noch der Einwirkung der kältesten Flüssigkeit unterwirft, die in einer Luftverflüssigunganlage erhalten werden kann — nämlich des reinen flüssigen Stickstoffs. Wenn dabei der Druck der Restgase höher ist als derjenige, unter dem der flüssige Stickstoff im Kühler verdampft, so wird aller Sauerstoff und der größte Teil des Stickstoffs aus den Restgasen herauskondensiert, und es hinterbleibt ein wesentlich aus Helium und Neon bestehendes Gemisch. Eine gewisse Menge Neon und Helium wird von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff gelöst. Genauere Daten über die Löslichkeit des Neons und Heliums in verflüssigten Gasen liegen nicht vor. Nach Ramsay und Travers[60]) lösen sich bei —205° und 1 Atm. Partialdruck etwa 0,8 Vol. Heliumgas in 1 Vol. flüssigem Sauerstoff; die Löslichkeit des Neons soll dieselbe sein. Im flüssigen Stickstoff soll sich Neon „nicht stärker" lösen als im Sauerstoff; auf der geringen Löslichkeit von Helium und Neon in flüssigem Stickstoff auch bei Drucken von 50—100 Atm. ist ein Patent[318]) der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen begründet (s. S. 91). Auffallend ist die Angabe von Ramsay und Travers[59, 60]) (s. auch[280]), S. 233), daß sich Neon viel stärker in flüssigem Argon löst als in flüssigem Sauerstoff. Jedenfalls scheint es, als ob praktisch bei der Luftverflüssigung keine bedeutenden Verluste an Neon und Helium durch Auflösung auftreten. Valentiner und Schmidt[344]) haben im Argon, das aus flüssiger Luft gewonnen wurde, kein Neon entdecken können; man vergleiche allerdings S. 12—13 die Angaben Watsons über das Schwanken des Verhältnisses Ne:He im technischen Produkt, das er auf die Löslichkeit des Neons im flüssigen Sauerstoff zurückführt.

Die Darstellung von Helium-Neongemischen kann also an solche Luftverflüssigungsverfahren angeschlossen werden, die auf reinen Stickstoff arbeiten. Zu diesen gehören die Anlagen nach Claude. Die Arbeitsweise wird durch Fig. 6 veranschaulicht.

Die Luft, die bei A eintritt, wird in den aufsteigenden Röhren F_1, die außen mit flüssigem Sauerstoff umspült sind, kondensiert. Im untern Teil dieser Röhren scheidet sich eine 47 Proz. Sauerstoff enthaltende Flüssigkeit ab; höher wird der Gehalt des Kondensats an O_2 immer kleiner. Beim Zurückfließen nach A treffen aber diese O_2-armen Flüssigkeiten auf frische Luftportionen, denen sie Sauerstoff entziehen, bis ihr O_2-Gehalt ebenfalls 47 Proz. erreicht. Die auf diese Weise „ausgewaschene" Luft besteht, wenn sie oben aus den Röhren F_1 austritt, aus fast reinem Stickstoff. Dieser wird in absteigenden Röhren F_2 seinerseits zum größten Teil verflüssigt. Die noch verbleibenden Restgase steigen unter 4 Atm. Druck im schrägen Rohr auf und werden in S mit einer Dusche aus flüssigem Stickstoff empfangen; durch R_2 werden die auch in S unkondensierten Gase abgelassen. Eine Rektifikationssäule, in die die 47 proz. Fraktion in der Mitte durch T_1 und der reine Stickstoff oben durch C und T_2 eingeführt wird, gestattet, reinen Sauerstoff zu erzeugen, der in F zur Kühlung verwandt wird. In B wird reiner Stickstoff abgelassen. Die Apparatur liefert also gleichzeitig reinen Sauerstoff, reinen Stickstoff und ein Gemisch aus 50 Proz. N_2 mit 38 Proz. Ne und 12 Proz. He.

Die Ausbeute beträgt etwa 20 l He + Ne auf 1000 cbm verarbeitete Luft. Nach einer Angabe von Siedler[317]) wurden in einem Probeversuch mit einem Claudeschen Apparat in 8 Stunden 2670 cbm Luft verarbeitet und 386 cbm O_2 (98 proz.) neben 82 l 50 proz. He-Ne-Gemisches gewonnen, während der abziehende Stickstoff noch 8,2 Proz. O_2 enthielt.

Die im Rohprodukt enthaltenen 50 Proz. Stickstoff müssen durch wiederholte Abkühlung entfernt werden; man kann statt dessen das Gas mit Kohle reinigen, oder Stickstoff und Sauerstoff chemisch binden. Die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen[318]) schlägt vor, das rohe Helium-Neongemisch dadurch zu reinigen, daß man es unter hohem Druck (50 bis 100 Atm.) durch eine mit siedendem Stickstoff gekühlte Spirale leitet. Infolge der geringen Löslichkeit der leichten Edelgase im Stickstoff und des flüssigen Stickstoffs in den gasförmigen Edelgasen wird eine wirksame Reinigung erzielt. Die Gase können evtl. unter gleichem Druck noch durch ein Kohlerohr geleitet und dann direkt in Stahlflaschen eingefüllt werden.

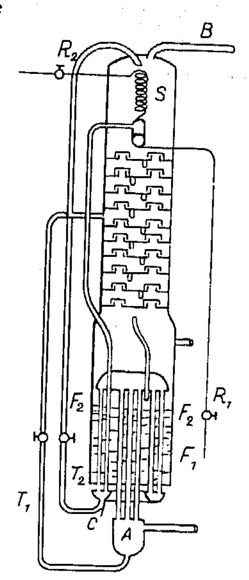


Fig. 6. Apparat zur Darstellung des Helium-Neongemisches nach Claude.

Die Grundlage des Verfahrens ist von Claude 1908 (s. [313])) beschrieben worden; siehe auch die deutsche Patentanmeldung[314]) sowie die Beschreibung im Buch von Claude-Kolbe[309, 310]) und in einem Referat von Siedler[317]).

Ähnliche Verfahren zur Darstellung von He-Ne-Gemischen sind in den Patenten von Jaubert[316]) und der Fabrik „Griesheim-Elektron"[315]) beschrieben. In der letzten Anordnung befindet sich an Stelle der Spirale S in Fig. 6 eine zweite vollständige Verflüssigungsanlage, die, im Gegensatz zur unteren, nicht mit flüssigem Sauerstoff, sondern mit flüssigem Stickstoff umgeben ist. Neuerdings wird auch die Trennung des Heliums vom Neon zur Darstellung von reinem Neon technisch durchgeführt. Sie erfolgt durch Kondensation in flüssigem Wasserstoff.

Die leichten Luftbestandteile werden von der Gesellschaft „L'air liquide", der „Gesellschaft für Linde's Eismaschinen" und der Fabrik Griesheim-Main in den Handel gebracht. Die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen bietet z. B. 1927 an:

Ne (75—78 Proz.) + He (25—22 Proz.),
Ne (99 Proz.) (mit 1 Proz. He) und
He (98—99 Proz.) (mit 1—2 Proz. Ne)

in Stahlflaschen (ab 10 l) und Glaskolben (ab 1 l). (Nach freundlicher Privatmitteilung von F. Pollitzer.)

Argondarstellung.

1. **Dampfdruck, Temperatur und Zusammensetzung der Gemische aus Stickstoff, Sauerstoff und Argon.** Die flüssige Luft ist ein ternäres Gemisch, deren drei Bestandteile nahe aneinanderliegende Siedepunkte besitzen (N_2: — 195,7°, Ar: — 187°, O_2: — 182,8°). Zur theoretischen Beherrschung der Vorgänge bei der Fraktionierung dieses Gemisches müßten die Temperatur-Zusammensetzungs- und Druck-Zusammensetzungskurven für jede Mischung der drei Bestandteile bekannt sein. Solche liegen nur für die Paare Argon-Stickstoff und Sauerstoff-Stickstoff vor; für das Paar Sauerstoff-Argon und für das ternäre Gemisch $N_2 — O_2 — Ar$ sind nur wenige Beobachtungen vorhanden.

a) Ternäres Gemisch $N_2 — O_2 — Ar$. Es liegen neuere Ergebnisse von Fonda, Reynolds und Robinson[322]) über die Kondensation und ältere Beobachtungen von Rayleigh[319]) über die Verdampfung der flüssigen Luft vor.

Folgende Tabelle 40 gibt die Zusammensetzung des kondensierten und des unkondensiert gebliebenen Teiles der Luft, die unter einem Druck von 1060 mm Hg durch ein auf verschiedene Temperaturen gekühltes Rohr geleitet wurde.

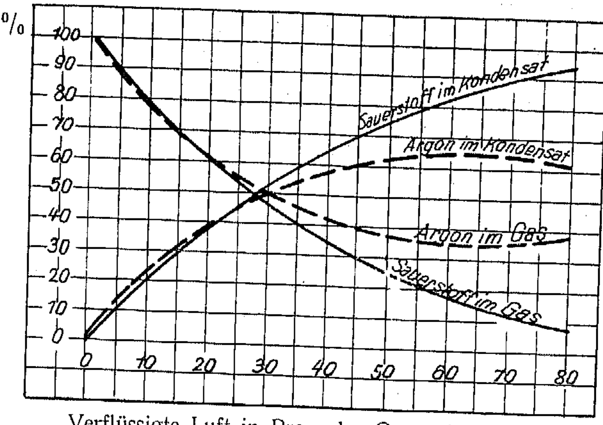
Tabelle 40.

Fraktionierung der Luft durch Kondensation, nach Fonda, Reynolds und Robinson[322]). (Vol.-Proz.).

T° abs.	Verfl. Teil d. Luft Proz.	Kondensat:			Gasrest:			Wirksamkeit der Verflüssigung	
		Proz. O_2	Proz. Ar	Proz. Ar im N_2	Proz. O_2	Proz. Ar	Proz. Ar im N_2	O_2-Kond.	Ar-Kond.
								Proz. der Gesamtgasmenge	
81,0	80,3	—	0,74	0,97	8,5	—	—	19,5	0,59
81,2	71,8	—	—	—	9,0	—	—	—	—
81,3	71,4	26,0	0,84	1,13	—	1,17	1,28	18,6	0,60
81,6	61,8	27,0	0,98	1,34	10,1	—	—	16,7	0,61
81,8	55,4	29,7	1,12	1,59	9,6	—	—	16,5	0,62
82,4	41,5	33,8	1,34	2,02	11,6	—	—	14,0	0,56
82,5	37,0	—	1,44	2,23	—	—	—	10,2	0,53
83,0	26,4	38,5	—	—	14,3	—	—	—	—
83,2	21,0	42,5	—	—	15,0	—	—	8,9	—
83,5	14,5	—	—	—	17,7	—	—	—	—
83,7	12,7	—	2,05	3,71	17,2	—	—	5,4	0,26
83,8	10,8	—	—	—	18,3	—	—	4,6	—
83,9	8,5	—	—	—	19,0	—	—	3,7	—
83,9	8,2	—	—	—	—	0,84	1,03	—	0,18
84,1	6,2	—	2,21	4,20	—	—	—	—	0,14
84,2	4,5	46,8	2,35	4,44	19,7	0,88	1,10	2,1	0,11
84,2	4,2	—	—	—	19,8	—	—	—	—
84,5	0				21,0	0,93	1,18	0	0

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß der Argongehalt der flüssigen Luft desto höher ist, je höher die Verflüssigungstemperatur war. Ramsay[88]) fand in der von ihm verwandten nach Hampson dargestellten flüssigen Luft 2 Proz. Argon. Der Ar-Gehalt im Rohstickstoff erreicht nach Tabelle 40 in der füssigen Luft 4,5 Proz.

Die Verhältnisse werden noch näher erläutert durch Fig. 7; die Abszissen stellen die Mengen der verflüssigten Luft in Prozenten der Gesamtluftmenge dar, die Ordinaten die Verteilung des Sauerstoffs und Argons zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase.



Verflüssigte Luft in Proz. der Gesamtluftmenge.

Fig. 7.

Rayleigh[319]) gab folgende Zahlen für die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen der flüssigen Luft an, wobei allerdings ihr relatives Volumen unbekannt bleibt:

Tabelle 41.

Fraktionierung der Luft bei der Verdampfung nach Rayleigh[319]).

Fraktion Nr.	Vol.-Proz. O_2	Vol.-Proz. Ar	Vol.-Proz. N_2	Vol.-Proz. Ar in (N_2 + Ar)
1	30	1,3	68,7	1,9
2	43	2,0	55	3,5
3	64	2,0	34	5,6
4	75	2,01	21	8,4
5	90	2,0	8	20,0
6	98	0,76	1,3	33,0
7	100	0,00	0,00	–

Man sieht aus Tabelle 41, daß bei der Verdampfung der flüssigen Luft die Konzentration des Argons im Dampf zuerst kleiner als in der Flüssigkeit ist, dann ansteigt und längere Zeit konstant gleich etwa 2 Proz. bleibt; zum Schluß verdampft fast reiner Sauerstoff. Wesentlich ist aber, daß der Argongehalt im „Rohstickstoff“ bei der Verdampfung dauernd steigt; da die Entfernung des Sauerstoffs viel leichter ist als diejenige des Stickstoffs, so bildet stark eingedampfte flüssige Luft ein vorteilhaftes Material zur Argondarstellung.

b) Sauerstoff-Argongemische. Es liegt nur eine einzige Druck-Zusammensetzungskurve für die Temperatur 82,09⁰ abs. vor (Tabelle 42).

Tabelle 42.

Zusammensetzung der flüssigen und der gasförmigen Phase für O_2/Ar-Gemische bei 82,09° abs. (−191° C) nach Inglis[320]).

Mol.-Proz. Argon		Gesamtdruck mm	Partialdruck	
Flüssigkeit	Dampf		O_2	Ar
0	0	300	300,0	0,0
3,30	5,76	307,5	290,5	17,0
5,6	9,15	312	283,5	28,5
10,2	16,0	321	269,8	51,4
13,6	20,6	327,5	260,0	67,5
92,7	97,8	420	9,0	411,0

Reines Argon ist bei −190° fest; die letzte Zeile bezieht sich auf eine gesättigte Lösung des festen Argons im flüssigen Sauerstoff.

Man sieht aus den Zahlen der Tabelle 42, wie klein bei der gewählten Temperatur der Unterschied in dem Argongehalt der Flüssigkeit und des Dampfes ist; die durch einfache Destillation erreichbare Trennung kann also nur sehr gering sein.

c) Stickstoff-Argongemische. Für diese Gemische liegen Messungen von Holst und Hamburger[321]). vor. Folgende Tabellen 43 und 44 enthalten ihre Ergebnisse:

Tabelle 43.

Temperatur und Zusammensetzung der Argon-Stickstoffgemische bei konstantem Druck.

Mol.-Proz. N_2		Temperatur des Gemisches bei p =			
		500 mm	760 mm	1000 mm	1500 mm
Flüssigkeit	0,0	83,45° abs.	87,26° abs.	89,93° abs.	94,18° abs.
„	10,0	81,42	85,25	87,98	92,32
„	31,5	78,65	82,40	85,05	89,29
„	65,3	75,86	79,41	81,95	85,97
„	82,6	74,82	78,30	80,76	84,70
„	99	73,94	77,35	79,78	83,64
„	100	73,87	77,28	79,71	83,57
Dampf	24,3	81,79	85,46	88,04	92,15
„	52,8	79,41	82,97	85,40	89,33
„	$74{,}0_5$	$77{,}21_5$	80,66	83,08	86,93

Tabelle 44.

Druck und Zusammensetzung der Argon-Stickstoffgemische bei konstanter Temperatur T = 85,11° abs.

Mol.-Proz. N_2		p in mm	Mol.-Proz. N_2		p in mm
Flüssigkeit	0,0	602,8	Dampf	24,3	73,18
„	10,0	747,5	„	52,8	96,78
„	31,5	1005	„	74,05	124,2
„	65,3	1379			
„	82,6	1562			
„	100,0	1743			

Die Zusammensetzung der flüssigen und der dampfförmigen Phase kann durch empirische Gleichungen von der Form

$$\log[N_2]_{gas} = -A + B \log[N_2]_{fl}$$

mit folgenden Konstanten ausgedrückt werden:

Tabelle 45.

	Konstanter Druck				Konst. Temp. 85,11° abs.
	500 mm	760 mm	1000 mm	1500 mm	
A =	0,545	0,496	0,451	0,397	0,466
B =	1,08	1,06	1,04	1,03	1,11

Die Fig. 8 und 9 stellen die Ergebnisse graphisch dar:

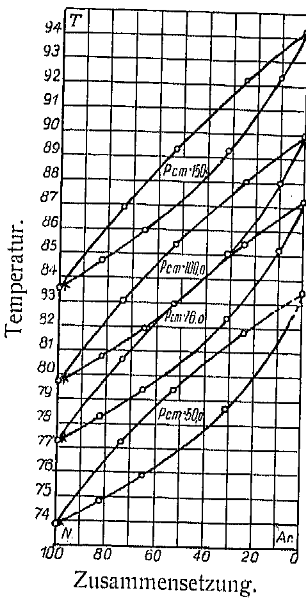


Fig. 8. T-x-Diagramm für Argon-Stickstoff.

Fig. 9. P-x-Diagramm für Argon-Stickstoff.

Aus ihnen lassen sich nach Holst und Hamburger folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Unterschied in der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf ist an der Argonseite etwas größer als an der Stickstoffseite.

2. Bei der Darstellung von Argon aus Gemischen, die nur wenig Ar enthalten, kommt man durch Druckerhöhung dem Ziele nicht näher.

3. Die Flüssigkeitslinie ist in dem p/x-Diagramm (Fig. 9) nur wenig gekrümmt; das deutet auf ein einfaches Verhalten des Ar gegenüber dem N_2.

4. Der Unterschied in der Zusammensetzung der beiden Phasen ist besonders bei argonarmen Gemischen gering, so daß die Fraktionierung nicht sehr einfach erscheint. Der Unterschied wird bei abnehmendem Druck

größer; bei 760 mm liegen die Verhältnisse nicht viel ungünstiger als bei der O_2/N_2-Fraktionierung.

Hamburger und Filippo[410]) haben eine Apparatur zur Bestimmung der Zusammensetzung von Ar-N_2-Gemischen aus ihrem Dampfdruck angegeben.

2. **Darstellung des Argons aus Produkten der Luftfraktionierung.** Es handelt sich hier um einige technische Verfahren, die zur Gewinnung des Argons im großen Maßstabe Anwendung finden. Im Laboratorium wird man die billige, aber ziemlich mühselige Fraktionierung des Gemisches aus N_2, O_2 und Ar wohl nie zur Darstellung des Argons anwenden, die viel einfacher auf chemischem Wege erfolgen kann. Auch in der Technik lohnt sich die Darstellung des Argons auf diesem Wege im allgemeinen nur im Verein mit der Reindarstellung eines der Hauptbestandteile der Luft — des Sauerstoffs oder Stickstoffs.

Die Methode der Reindarstellung von O_2 und N_2 aus der Luft ist analog der Rektifikation von Gemischen aus Alkohol und Wasser. Man arbeitet in erster Linie entweder

a) auf reinen Sauerstoff, oder

b) auf reinen Stickstoff. Im ersten Fall entweicht aus der Verflüssigungsanlage sauerstoffhaltiger Stickstoff; im zweiten bleibt in der Anlage stickstoffhaltiger Sauerstoff zurück.

Die in die Rektifikationssäule eingeführte Luft enthält etwa 1 Proz. Argon. Während O_2 unten abgeschieden wird und N_2 oben entweicht, muß sich Ar, dessen Siedepunkt in der Mitte liegt, in dem mittleren Teil der Säule, und zwar näher zum O_2, anreichern. Von hier aus verbreitet sich Argon nach oben und unten. Je nachdem, wie stark das untere Ende der Kolonne geheizt und das obere Ende gekühlt wird, findet die Ausbreitung des Argons in beiden Richtungen verschieden schnell statt. Man kann daher durch Regulierung der Druck- und Temperaturverhältnisse in der Säule erreichen, daß das Argon mit dem kondensierten Sauerstoff oder mit dem gasförmig entweichenden Stickstoff seinen Ausweg aus der Säule findet, oder sich auf beide Luftfraktionen verteilt. Man kann also in einem Rektifikationsgang O_2 (oder N_2) nicht nur stickstoff- oder sauerstoffrei, sondern auch argonfrei gewinnen.

Für die Darstellung des Argons eröffnen sich zwei Wege:

α) Man kann die Fraktionierung abwechselnd nach a) und b) durchführen; dabei entsteht einmal reiner, Ar-freier O_2, das andere Mal reiner, ebenfalls Ar-freier N_2, und Ar reichert sich in der mittleren Fraktion an. Wenn die Anreicherung genügend hoch ist, bricht man die Fraktionierung ab und reinigt das Gas chemisch; es ist natürlich vorteilhaft, wenn die nach der Fraktionierung zurückbleibenden Verunreinigungen hauptsächlich aus O_2 bestehen, weil dieses viel leichter zu entfernen ist als N_2.

β) Man kann versuchen, die argonreichen Gase aus der Mitte der Rektifikationssäule zu entnehmen, an der Stelle, wo der Ar-Gehalt am höchsten ist. Wir werden nun die Verfahren im einzelnen besprechen.

Verfahren nach α). Zur Gruppe α kann man die Verfahren rechnen, die sich mit einer einzigen Fraktionierung begnügen. Wenn man die erste Rektifikation nach a) durchführt, aber nicht so streng, daß 100 proz. Sauerstoff resultiert, sondern so, daß das Produkt etwa 96 bis 97 Proz. O_2 enthält, so bestehen die 3—4 Proz. Verunreinigungen haupt-

sächlich aus Argon, während der Stickstoffgehalt weniger als 1 Proz. beträgt. Dieser Fall ist bei den üblichen Methoden der O_2-Darstellung verwirklicht. So fand Claude[323]) in dem nach seinem Verfahren dargestellten 96proz. Sauerstoff 3 Proz. Argon, und Morey[324]) im 97proz. Sauerstoff der Linde-Gesellschaft — 2,7 Proz. Argon. Dagegen enthielt der anscheinend „strenger" fraktionierte Sauerstoff der Oxhydric A. G. nach einer Analyse von Bodenstein und Wachenheim[327]) nur 0,83 Proz. Argon.

Da Sauerstoff leicht chemisch zu binden ist, so liegt der Gedanke nahe, die Fraktionierung beim Produkt mit 97 Proz. O_2 und 3 Proz. Ar abzubrechen, und Argon chemisch von O_2 zu befreien. Claude[323]) führt dieses mit Hilfe von Cu, die Fabrik Griesheim-Elektron[325, 326]) mit Hilfe von H_2 durch; s. darüber im Abschnitt über die Darstellung der Edelgase durch chem. Absorption mehratomiger Gase (S. 109). Den Überschuß an zugesetztem H_2 entfernt man nach einem Patent der Patent-Treuhandgesellschaft für elektrische Glühlampen[328]) durch Verflüssigung des Argons; einfacher ist es wohl, weniger H_2 anzuwenden, als zur vollständigen Entfernung des O_2 nötig ist, und den Rest des Sauerstoff durch feste Absorbentien (z. B. Alkalimetalle oder alkalisches Hyposulfit) zu beseitigen.

Das eigentliche nach α) arbeitende Verfahren ist dasjenige der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen.

Verfahren von Linde[330]) (Verbesserungen s. [331, 332, 333])). Dieses besteht in einer dreifachen Rektifikation. Fig. 10 veranschaulicht die Apparatur.

Die erste Rektifikationssäule, die auf übliche Weise reinen Stickstoff erzeugt, ist nicht gezeichnet. Der verbleibende „Rohsauerstoff", der noch N_2 und 4—5 Proz. Ar enthält, wird in die Mitte der zweiten Rektifikationssäule bei A eingeführt.

Der obere Teil dieser Säule ist als Rückflußkühler ausgebildet (L); er wird von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Unten sammelt sich flüssiger Sauerstoff an, der dauernd geheizt wird und verdampft. In der Säule bildet sich auf diese Weise ein konstantes Temperaturgefälle aus. Die Temperatur des siedenden Sauerstoffs unten und die Intensität der Kühlwirkung oben werden so geregelt, daß sich im flüssigen Sauerstoff kein Argon ansammeln kann, während oben, mit Stickstoff zusammen, Argondampf zu entweichen vermag. Man erhält auf diese Weise beliebig reinen Sauerstoff und eine Fraktion, die etwa gleiche Mengen N_2 und Ar neben 10 Proz. O_2 enthält. Nun fraktioniert man in einer dritten Säule, diesmal wieder so, daß nur reiner Stickstoff bei I entweicht. Der Rest enthält jetzt etwa 60 Proz. Ar; Holst und Hamburger[321]) geben z. B. 60 Proz. Ar, 30 Proz. O_2 und 10 Proz. N_2 an. Hier bricht man nach Linde die Fraktionierung ab und geht zur chemischen Absorption des Sauerstoffs über; diese kann auch schon zwischen der zweiten und dritten Rektifikation stattfinden. Zur endgültigen Absorption von O_2 empfiehlt Linde[333]) die Behandlung mit geschmolzenem K oder Na (s. S. 109). Während früher nach der Entfernung des Sauerstoffs das Handelsprodukt etwa 85 Proz. Ar und 15 Proz. N_2 enthielt, wird neuerdings die Fraktionierung vollständiger durchgeführt, so daß das fertige Produkt 90—95 Proz. Ar neben 10—5 Proz. N_2 enthält. Für Halbwattlampen wird dieses Gemisch unmittelbar verwendet; für spezielle Zwecke liefert die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen auch reines Argon (99,5 Proz. Ar, 0,5 Proz. N_2, $<0{,}1$ Proz. O_2).

Kombination der Verfahren nach α und β: Verfahren von Claude. In dem Verfahren der Société l'air liquide pour l'exploitation des procédés Georges Claude[334, 335, 336]) (s. a. [311])) ist die erste Stufe identisch mit derjenigen von Linde: man zerlegt die Luft in reinen Stickstoff, der durch B (Fig. 11) entweicht, und „Rohsauerstoff", der 4 bis 5 Proz. Ar und gewisse Mengen N_2 enthält; dieses geschieht in

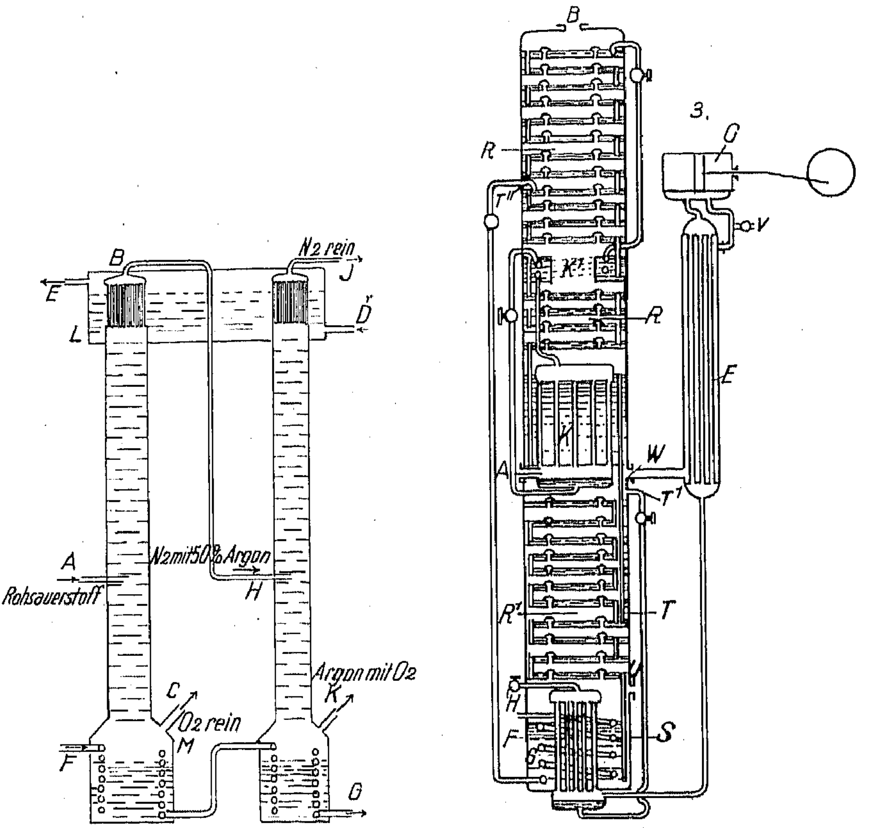


Fig. 10. Apparatur zur Argondarstellung nach Linde.

Fig. 11. Apparatur zur Argondarstellung nach Claude.

der Hauptrektifikationskolonne R. Dagegen ist die weitere Behandlung des Rohsauerstoffs bei Claude und Linde verschieden; während Linde nunmehr, wie oben gezeigt, auf reinen O_2 und ein Ar-N_2-Gemisch fraktioniert, führt Claude eine Zerlegung in drei Fraktionen durch: reinen N_2, fast reinen O_2 und ein fast N_2-freies Argon. Dieses wird auf folgende Weise erreicht: Der Rohsauerstoff, durch T eingeleitet, wird in R' rektifiziert und aus U abgeleitet. Die leichtflüchtigen Bestandteile entweichen durch W, werden in C komprimiert, in E im Gegenstrom abgekühlt und in F wieder verflüssigt; da die Verflüssigung in F mit Flüssigkeitsrücklauf erfolgt, so bleibt nur der leichtestflüchtige Bestandteil — also der Stickstoff — unverflüssigt; dieser wird bei H entnommen; der verflüssigte Teil, der nunmehr aus O_2 und Ar besteht, wird in T' in die Rektifikationskolonne R' gegeben,

fließt nach G hinunter und trifft unterwegs die durch T eintretenden neuen Gasmengen, denen er O_2 entzieht, während N_2 und Ar nach W aufsteigen. Auf diese Weise sammelt sich in G reiner Sauerstoff, während das auf dem geschlossenen Wege R'—W—E (außen) —C—E (innen) —F—T' zirkulierende Gemisch immer argonreicher wird. Da der gleichzeitig mit Ar in R' eintretende Stickstoff immer nach einem Umlauf in H aus dem Apparat ausscheidet, so wird erreicht, daß die im Kreislauf sich bewegenden Gase keine Anreicherung an Stickstoff erleiden; die Bedingung dafür ist natürlich, daß die Menge der kreisenden Gase groß ist im Vergleich zu der während eines Umlaufs durch T neu eintretenden Gasmenge. Wenn der Argongehalt der kreisenden Gasmenge hoch genug geworden ist, kann man etwa bei V einen Teil dieses Gases entnehmen — und zwar in einer solchen Menge, daß dadurch der Gaseintritt in T gerade ausgeglichen wird. Die Gase enthalten nur 1—2 Proz. Stickstoff. (Claude[334]) gibt die Zusammensetzung zu 75—80 Proz. Ar, 1—2 Proz. N_2 und 18—24 Proz. O_2 an); durch Verbrennen mit Wasserstoff kann man also etwa 98proz. Argon darstellen.

Verfahren nach β). Wir gehen nun über zu den Versuchen, Argon einfach aus der Mitte der Rektifikationssäule zu entnehmen. Der erste Versuch dieser Art wurde schon 1911 von Claude[329]) gemacht. Etwas oberhalb des untern Reservoirs der Rektifikationssäule (des sog. Sauerstoffverdampfers) wurde eine Gasableitungsröhre eingeführt, die zu einer im oberen, kalten Drittel der Säule gelegener Schlange führte. Die Dämpfe oberhalb des O_2-Verdampfers bestehen aus stark argonhaltigem O_2; in der Schlange werden diese Dämpfe teilweise kondensiert und durch Flüssigkeitsrücklauf rektifiziert, so daß O_2 zurückfließt, und ein stark argonhaltiges Gas entweicht. Es gelingt auf diese Weise, nach Claude[334]) alles Argon durch den „Mittelausgang" aus der Säule herauszuholen, aber sein Reinheitsgrad ist nicht befriedigend, so daß Claude dieses Verfahren verließ und zu dem oben geschilderten kombinierten Verfahren überging.

Derselbe Gedanke findet sich nichtsdestoweniger im neueren Patent von Barbet[339]) wieder. Er will das Argon (etwa 30proz.?) sogar ohne Rückflußwirkung an einer passenden Stelle der Rektifikationssäule entnehmen. Die Vorbedingung für die Anwendung des Verfahrens ist nach Barbet eine vollkommene Gleichmäßigkeit in der Arbeit der Verflüssigungsanlage, da nur in diesem Falle die Zone des höchsten Argongehalts in der Säule sich nicht verschiebt.

Filippo, Schoonenberg und Philips Glühlampenfabrik[337]) entnehmen ebenfalls die argonhaltigen O_2-Dämpfe an einer nahe oberhalb des O_2-Verdampfers gelegenen Stelle; um sie aber wirksam zu reinigen, bauen sie an dieser Stelle im Innern der großen Rektifikationssäule eine kleine ebensolche Säule ein, die oben geschlossen und mit Gasableitungsröhren versehen ist. Infolge der durch diese Anordnung erreichten günstigen Temperaturverhältnisse in der inneren Säule ist, nach Angabe der Patentschrift, die Rektifikation in ihr sehr wirksam, so daß die abgeleiteten Gase einen hohen Argongehalt besitzen und außerdem fast N_2-frei sind; die Apparatur liefert gleichzeitig argonfreien Sauerstoff und Stickstoff.

Andere Verfahren. Der Vorschlag von Mewes[338]), Argon aus flüssiger Luft durch Unterkühlung fest abzuscheiden (der Schmelzpunkt des reinen Argons liegt bei — 189,6°, derjenigen des O_2 bei —218,4°, des N_2 bei —210,5°), läßt nach Pollitzer (s. Bräuer und d'Ans[337]),

S. 626), die hohe Löslichkeit des festen Argons im flüssigen O_2 und N_2 außer acht (vgl. S. 94), und ist daher unbrauchbar.

Weitere Methoden zur Argondarstellung sind noch in den Patenten von Zack[340]) und der Thomson-Houston-Co.[341]) angegeben.

Es sei zum Schluß erwähnt, daß es vielleicht vorteilhaft wäre, Argon auf die beschriebene Weise nicht aus der atmosphärischen Luft, sondern aus Restgasen von verschiedenen chemischen Prozessen zu gewinnen, bei denen der atmosphärische Stickstoff gebunden wird — so von der Verbrennung des Stickstoffs im elektrischen Bogen[380]) oder der katalytischen NH_3-Gewinnung[381]); s. darüber S. 116.

Abtrennung von Krypton-Xenon-Gemischen.

Eine Methode, Krypton und Xenon bei der technischen Luftrektifikation zu gewinnen, ist von der Société anonyme l'air liquide[342, 343]) patentiert worden, sie besteht darin, daß die sauerstoffreichste Fraktion der flüssigen Luft entnommen und in einem Hilfsverdampfer verdampft wird; diese Behandlung wird wiederholt, bis eine genügende Kr- und X-Konzentration erreicht wird. Über eine andere Methode, die sich der Adsorptionsfähigkeit der Kohle bedient, s. S. 106.

Reindarstellung einzelner Edelgase durch Destillation.

1. **Helium-Neontrennung.** Die Darstellung des Helium-Neongemisches bereitet, wie oben geschildert, keine besonderen Schwierigkeiten. Im Laboratorium kann man dieses Gemisch noch einfacher durch Adsorption aller übrigen Luftbestandteile an Kohle darstellen (s. S. 104). Die Trennung des Helium-Neongemisches in seine Bestandteile ist dagegen eine ziemlich schwierige Operation, die nur mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff glatt durchzuführen ist; neuerdings wird sie auch technisch verwertet (S. 91). Die Beschreibung der Fraktionierungsapparatur und des Ganges der Fraktionierung findet man bei Ramsay und Travers[60]) (erste Reindarstellung des Neons), Crommelin[1358]) (Reindarstellung des Neons im Leydener Laboratorium) und Meißner[439]) (Reindarstellung des Heliums zur Verflüssigung in der Phys.-Techn. Reichsanstalt).

Ramsay und Travers[60]) (s. a. Travers[280]), S. 229—234 und Ramsay[281]), S. 18) gingen vom Rohargon aus, das durch chemische Absorption von O_2 und N_2 aus der Luft gewonnen wurde. Argon wurde vom Helium und Neon durch Fraktionierung befreit, mit Hilfe von Kühlbädern, die mit unter vermindertem Druck siedender Luft beschickt waren. Helium und Neon wurden in ein mit flüssigem Wasserstoff gekühltes Bad geleitet und das unkondensiert gebliebene Helium abgepumpt; beim weiteren Pumpen verdampfte langsam eine stark neonhaltige Fraktion, während das noch vorhandene Argon zurückblieb. Das Neon wurde dann nochmals in derselben Weise kondensiert und fraktioniert.

In ähnlicher Weise wurde das Neon aus dem Claudeschen He-Ne-Gemisch (30 Proz. Ne, 10 Proz. He, 60 Proz. N_2) in Leyden dargestellt und nach wiederholtem Ausfrieren mit flüssigem Wasserstoff und Überleiten über auf -190^0 gekühlte Holzkohle gereinigt. Nichtsdestoweniger zeigte sich, wie Crommelin[1358]) mitteilt, bei der Dampfdruckbestimmung und der Bestimmung des kritischen Punktes eine deutliche In-

homogenität. Crommelin[1358]) konstruierte einen neuen Apparat zur Reinigung von Neon mit flüssigem Wasserstoff. In diesem Apparat können in einigen Tagen 20 l Neon gereinigt werden. Neon wird wiederholt aus einem mit flüssigem Wasserstoff gekühlten Gefäß in ein zweites und dann wieder zurückdestilliert und die extremen Fraktionen jedesmal verworfen. Zur Entfernung des evtl. im Neon gelösten Stickstoffs oder Sauerstoffs wird das Gas noch durch eine mit flüssigem Wasserstoff umspülte Spirale geleitet, wobei der Druck im Innern der Spirale weniger als 12 mm (Sättigungsdruck des Neons bei -253^0 C) beträgt. Neon bleibt dabei unkondensiert, während alle schwerer flüchtigen Beimengungen ausfrieren. Schließlich wird das Neon in einem Bad von -259^0 C (fl. H_2 unter vermindertem Druck) kondensiert.

Meißner[439]) ging in der Phys.-Techn. Reichsanstalt von dem von N_2 befreiten technischen He-Ne-Gemisch (25 Proz. He + 75 Proz. Ne) aus. Zur wirksamen Trennung wurde das Gas unter 30 Atm. Druck in Bädern von -262^0 C (H_2 durch Abpumpen bis zum Erstarren abgekühlt) kondensiert. Das aus dem Kondensationsgefäß abgepumpte Gas enthält etwa 10 Proz. Neon, während im Kondensat nur 0,2 Proz. Helium zurückbleiben. Zur Gewinnung reinen Heliums ist also eine wiederholte Fraktionierung dieser Art erforderlich. In acht Monaten wurden in der Phys.-Techn. Reichsanstalt 3 cbm eines He-Ne-Gemischs fraktioniert und 700 l Helium gewonnen.

Wie ersichtlich, ist die Helium-Neontrennung durch einfache Destillation, insbesondere die Reindarstellung des Heliums, eine infolge der Leichtflüchtigkeit des Neons ziemlich umständliche Aufgabe; denn sogar bei der tiefsten erreichbaren Badtemperatur (11^0 abs.) hat Neon noch einen merklichen Dampfdruck.

Über die Reinigung des Heliums aus Erdgasen s. S. 87 (Ver. Staaten) und S. 88 (Canada), sowie S. 104 (Reinigung durch Kohleadsorption), über die Reinigung des Heliums aus Mineralien S. 83. In diesen beiden Fällen wird die Reinigung durch praktische Abwesenheit von Neon sehr erleichtert.

2. **Reindarstellung des Argons, Kryptons und Xenons.** a) Fraktionierung des Rohargons. Wenn man aus der atmosphärischen Luft alle mehratomigen Gase durch Absorption entfernt, so hinterbleibt ein Edelgasgemisch, das 99,74 Proz. Ar enthält. Um aus diesem „Rohargon" reines Argon darzustellen, muß es einer Fraktionierung unterworfen werden. Zur Entfernung der leichten Edelgase — He und Ne — verflüssigt man nach Ramsay und Travers[59, 60]) (s. auch Travers[280]), S. 229; Ramsay[281]) S. 21) das Rohargon in einem Bad aus flüssiger Luft, die unter vermindertem Druck siedet, und pumpt die unverflüssigt gebliebenen Gase und die leichtflüchtigsten Anteile des Kondensats ab. Die Schwierigkeit soll in der Löslichkeit des Neons im flüssigen Argon liegen, die nach Ramsay und Travers[59, 60]) (s. a.[280]), S. 233) merkwürdigerweise sehr beträchtlich sein soll. Wenn man ein Gemisch aus Neon mit O_2 oder N_2 verflüssigt, so bleibt Neon gasförmig; wenn man aber bei derselben Temperatur eine Mischung aus gleichen Teilen Argon und Neon verflüssigt, so geht ein großer Teil des Neons in die Lösung über. Nach Fischer und Froböse[8a]) wird die Löslichkeit des Neons im flüssigen Argon durch gleichzeitige Anwesenheit von O_2 oder N_2 stark vermindert (vgl. auch S. 90). Eine Entfernung von Kr und X haben Ramsay und Travers[59]) bei der

Reindarstellung des Argons nicht unternommen, da sie diese Gase in 15 l Rohargon überhaupt nicht nachweisen konnten.

Schierloh[1213]) ging bei der Reindarstellung des Argons von der flüssigen Luft aus, die bereits nur wenig Neon enthält; zur völligen Entfernung des Neons dampfte er 1 l davon auf 120 ccm ein; zur Entfernung des Kr und X leitete er den Rest über auf —80° gekühlte Absorptionskohle.

b) Reindarstellung des Kryptons und Xenons aus flüssiger Luft. Ramsay und Travers[54, 55a]) hatten Krypton und Xenon entdeckt, indem sie größere Mengen flüssiger Luft verdampften und die letzten Tropfen gesondert auffingen, von mehratomigen Gasen reinigten und spektral untersuchten. Seitdem sind 4—5 mal Versuche angestellt worden, Krypton und Xenon auf diesem Wege rein darzustellen. Fast alle stammen von Ramsay und seinen Mitarbeitern, und der Gang der Untersuchung ist immer derselbe gewesen. Man fing damit an, Rückstände von der Verdampfung größerer Mengen flüssiger Luft oder flüssigen Sauerstoffs zu sammeln; diese ließ man möglichst ruhig bis auf einige Liter Flüssigkeit verdampfen und reinigte den Rest, indem man ihn zuerst durch Verbrennen von organischen Dämpfen, die aus dem Schmieröl der Verflüssigungsanlage stammten, befreite, und dann Sauerstoff (mit H_2, Cu oder mit weißem Phosphor, s. S. 109) sowie Stickstoff (mit Mg/CaO-Gemisch) absorbierte. Das hinterbleibende Gemisch aus viel Ar mit wenig Kr und X wurde in einem Kühlbad von flüssiger Luft unter einem Druck von etwa zwei Atmosphären kondensiert und fraktioniert destilliert. Als die Hauptmenge Argon entfernt war, konnte die weitere Fraktionierung unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck erfolgen, bei der endgültigen Kr/X-Trennung im Vakuum; Krypton hat bei —190° einen Dampfdruck von etwa 7,5 mm, Xenon nur einen solchen von 0,04 mm; bei —183° ist $p_{Kr} = 17$ mm und $p_X = 0,15$ mm. Die Schwierigkeit der Trennung besteht darin, daß festes Xenon Krypton zurückhält, und ebenso bleibt Argon im festen Krypton gelöst und okkludiert zurück. Man muß daher die Gase einige Male sich kondensieren und wieder verdampfen lassen. Die Reinigung des Xenons gelingt leichter als diejenige des Kryptons, weil dort die Fraktionierung nur in einer Richtung zu erfolgen braucht, während Krypton vom schwerflüchtigen Xenon und dem leichtflüchtigen Argon befreit werden muß. Moore[75]) und Aston[77]) haben bei ihren Versuchen, reines Xenon noch weiter zu „fraktionieren" (S. 9), Bäder von —150° benutzt (Pentan oder Petroläther mit flüssiger Luft gekühlt).

Nach diesem Schema sind die Untersuchungen Nr. 1—4 (Tabelle 46) ausgeführt worden; über Nr. 5 s. S. 106.

Aus den Zahlen der Tabelle 9 ist ersichtlich, daß alle Versuche zu Ausbeuten geführt haben, die viel kleiner sind als die theoretischen. So wären in 439 t Luft nach Moureu (s. Tabelle 7 auf S. 19) etwa 350 000 ccm Krypton und 30 000 ccm Xenon enthalten, während Aston nur 130 ccm Kr und 575 ccm X erhielt. Offenbar geht die größte Menge, besonders des Kryptons, bei der Fraktionierung verloren (vgl. Rabinowitsch[88a])). Die möglichen Verlustquellen sind teils schon S. 15 diskutiert worden:

a) Bei der partiellen Luftverflüssigung geht möglicherweise nur ein Teil des Kr und X in den flüssigen Sauerstoff über.

b) Bei der langsamen Verdampfung — und noch mehr beim Einkochen! — des flüssigen Sauerstoffs verdampfen Kr und X mit.

Tabelle 46.

Versuche zur Reindarstellung des Kryptons und Xenons.

Untersuchung von	Jahr	Zweck der Versuche	Verarbeitetes Material	Gewonnene Menge	
				Kr ccm	X ccm
1. Ramsay und Travers[60]), s. a.[280, 281])	1899	Erste Reindarstellung des Kr und X	Rückstände von zu Kühlzweck. verbrauchter flüss. Luft („nicht weniger als 30 l")	12	3
2. Ramsay[88])	1903	Kr- und X-Bestimmung in in der Luft (S. 15)	11,5 l flüss. Luft, bei 250 mm Druck auf 200 ccm eingekocht	7,5	0,87
3. Moore[75])	1908	Suche nach einem Edelgas schwerer als X (S. 9)	a) 3 l flüss. Rückstand von flüss. O_2 aus 19 t Luft, nach Claude in O_2 und N_2 zerlegt.		70
			b) Rückstände von flüss. O_2 aus 100 t Luft	(50)	220
4. v. Antropoff[1408])	1912 (veröff. 1919)	Bestimmung der Löslichkeit des Kr und X	6 l flüss. Rückstände von flüss. O_2 aus 15 t Luft (nach Claude)	120	50
5. Aston[77])	1923	Kanalstrahlanalyse	4 l flüss. Rückstände von flüss. O_2 aus 439 t Luft (Brins Oxygen Co)	(130)	575

Vgl. auch Lepape[345]).

c) Schließlich kann ein Teil des Kr und X bei der langwierigen Fraktionierung der Rückstände verlorengehen.

Man sieht jedenfalls, daß die einfache fraktionierte Destillation keine vorteilhafte Methode zur Krypton- und Xenondarstellung ist.

IV. Anwendung der Adsorption zur Darstellung der Edelgase.

Die Edelgase unterscheiden sich, trotz ihrer chemischen Trägheit, in bezug auf Löslichkeit und Adsorption nicht wesentlich von allen andern Gasen (s. „Löslichkeit", S. 439 ff.); gelegentlich vorkommende gegenteilige Behauptungen (s. z. B. Henriot[1452]), Mohr[1457])) sind unbegründet. Da aber die Löslichkeit und Adsorptionsfähigkeit ganz allgemein mit zunehmender Flüchtigkeit abnimmt, so gehören die Edelgase — besonders He und Ne — zu den am schwersten löslichen und adsorbierbaren Stoffen. Daher kommen nur die stärksten Sorbentien — aktive Kohle, Kieselerde — für die Darstellung der Edelgase in Frage. Rayleigh[57]) versuchte zwar Helium aus dem atmosphärischen Rohargon durch Lösung des letzteren in Wasser zu isolieren, der Versuch verlief aber negativ.

Qualitative Beobachtungen und quantitative Daten über die Adsorption der einzelnen Edelgase an Kohle und andern Stoffen mit großer Oberfläche sollen im Abschnitt „Adsorption" (S. 451 ff.) mitgeteilt werden. Hier sei nur die Anwendung dieser Erscheinung zur Reindarstellung der Edelgase besprochen.

Adsorption an Kohle.

1. **Helium aus neonfreien Gasen.** Dieses ist der einfachste Fall. Man entfernt gewöhnlich zuerst Wasserstoff mit CuO oder durch Verbrennen mit O_2 (s. z. B. Paneth und Peters[629]) und bindet dann alle andern Gase an Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft (s. z. B. Ramsay[281]), S. 17).

Auf diese Weise sind zahlreiche Bestimmungen des Heliums in Naturgasen ausgeführt worden, z. B. von Cady und McFarland[163]), Rogers[164]), Czakó[151]), Chlopin und Lukaschuk[162]) u. a.; siehe darüber im Abschnitt „Bestimmung", S. 135. Auch zur Reinigung des technischen Heliums wurde diese Methode ausgearbeitet. In den Ver. Staaten haben Seibel und Finkelstein (s. Moore[300])) gezeigt, daß man über 99 proz. Helium in kontinuierlichem Strom aus dem 80 proz. Rohprodukt der Heliumwerke erzeugen kann. Dabei ist die Abkühlung unter -120^0 nicht erforderlich; befriedigende Resultate erhält man schon bei -100^0. Ausführliche Beschreibung und Zeichnung der auf dieser Erfahrung beruhenden technischen Anlage, die in zwei Eisenbahnwagen montiert war, siehe bei Moore[300]). Nach S. 87 ist aber diese Anlage wegen zu hoher Reinigungskosten neuerdings auf Reinigung durch bloße Abkühlung, ohne Kohle, umgebaut worden. In Canada sind Apparaturen zur Reinigung von Helium durch Kohle von Edwards und Elworthy[305]), McLennan[304]), McLennan und Shrum[436, 437]) und von Lang[306]) beschrieben worden (s. S. 88). Helium mit 20 Proz. Stickstoff konnte in kontinuierlichem Betrieb gereinigt werden.

2. **Helium und Neon aus der Luft.** Wenn atmosphärische Luft an Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft adsorbiert wird, so verschwindet im Spektrum zuerst der Sauerstoff, dann der Stickstoff, und es erscheinen die vollständigen Spektren des Neons und des Heliums. Diese, zuerst von Dewar gezeigte Erscheinung ist von Gehlhoff[346]) und v. Antropoff[347]) zur Demonstration des Helium- und Neongehalts der Luft im Vorlesungsversuch ausgenutzt worden. Wie weit dabei Neon mitadsorbiert wird, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Ramsay[81]) hat, um jede Adsorption des Neons zu vermeiden, bei seinen Bestimmungen des Edelgasgehalts der Luft die Kohle nur auf -100^0 gekühlt; durch Wiederholung der Operation kann man auch bei dieser Temperatur Argon und andere Luftgase vollständig adsorbieren, während He und Ne freibleiben. Nach einer andern Angabe Ramsays[281]) (S. 19) kann man das Helium und Neon auch von der mit flüssiger Luft gekühlten Kohle quantitativ wegpumpen; Moureu (s. z. B.[113])) verfährt stets in dieser Weise, um leichte Edelgase (He + Ne) von schweren (Ar + Kr + X) zu trennen; vgl. auch Valentiner und Schmidt[344]), Paneth und Peters[629]). Andererseits benutzte Ramsay[81]) die in flüssiger Luft gekühlte Kohle, um Helium vom Neon zu trennen. Das abgepumpte Helium enthält aber nach seiner eigenen Angabe einiges Neon. Wirklich neonfreies Helium auf

diesem Wege darzustellen, wird wohl nur mit Bädern aus flüssigem Wasserstoff möglich sein. Dagegen ist das in Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft zurückbleibende Neon heliumfrei; man kann sogar, um die adsorbierte Neonmenge zu vergrößern, die Kohle durch Erniedrigung des Druckes über der flüssigen Luft auf — 205° abkühlen (Ramsay[281]), S. 21) sowie den Gasdruck über der Kohle möglichst steigern (Valentiner und Schmidt[344])). Valentiner und Schmidt[344]) haben auf diesem Wege in der auf Fig. 12 dargestellten Apparatur aus Rohargon reines Neon dargestellt; O_2 und N_2 entfernten sie zuerst auf chemischem Wege; sonst ist es schwer, das Neon vollständig vom Stickstoff zu befreien. Watson[1187]) stellte reines Neon durch systematische Kohlefraktionierung des Claudeschen Ne-He-N_2-Gemisches (mit etwa 35 Proz. Ne) dar; in seiner Arbeit findet man einige wichtige Bemerkungen über den Grad der Neonadsorption bei verschiedenen Drucken.

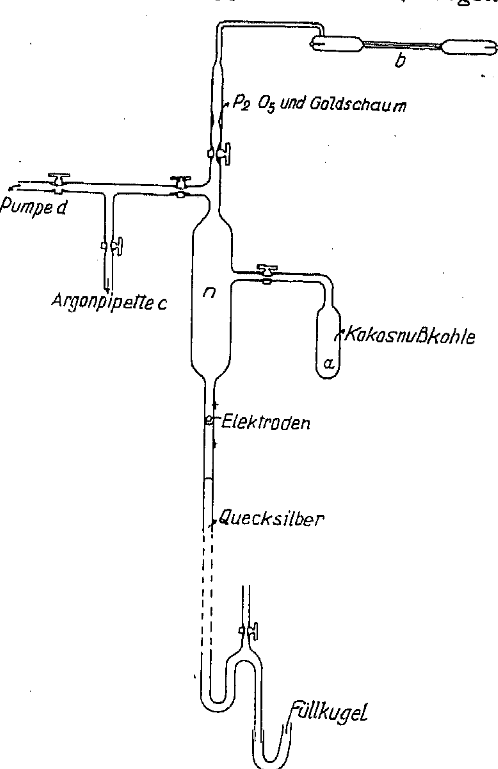


Fig. 12. Gerät zur Darstellung kleiner Mengen von Ne, Kr, X aus Rohargon.

3. **Reinigung des Rohargons.** Diese besteht aus der Entfernung des He und Ne nach 2) und des Kr und X nach 4).

4. **Darstellung von Krypton und Xenon.** Die erste Anwendung der Kohle zur Darstellung des Kryptons und Xenons aus dem Rohargon findet sich bei Valentiner u. Schmidt[344]). Sie ließen 3 l flüssige Luft ruhig bis auf 3—4 ccm verdampfen und stellten aus diesem Rest durch chemische Absorption Rohargon dar. Dieses wurde in der Apparatur der Fig. 12 zuerst mit auf — 120° gekühlter Kohle in Berührung gebracht, wobei alles Kr und X und ein Teil des Ar adsorbiert wurde; dann wurde ein zweiter Kohlebehälter auf — 190° gekühlt und mit dem ersten in Verbindung gesetzt. Argon destillierte aus dem ersten Kohlerohr in das zweite über; nach 3 Stunden wurde die Verbindung unterbrochen und das erste Rohr auf — 80° erwärmt; das dabei freigemachte Gas war spektral reines Krypton; bei weiterer Erwärmung kam ein Kr-X-Gemisch heraus. Spektral reines Xenon konnte erst gewonnen werden, als eine bedeutende Menge dieses Gemisches aus dem Kohlerohr bei 20° in ein mit flüssiger Luft gekühltes Kohlerohr hinüberdestilliert wurde und dann, nach Abschließung des zweiten Behälters, die Kohle im ersten Rohr mit der Flamme erhitzt wurde. Dewar[1444]) ließ einen Luftstrom durch eine Reihe von in flüssiger Luft

gekühlten U-Rohren und durch ein Rohr mit 100 g Kohle (auf —190° gekühlt) hindurchstreichen, und erwärmte dann die Kohle auf —78°; die in der Kohle verbleibenden Gase wurden chemisch von O_2 und Kohlenwasserstoffen befreit und fraktioniert, wobei Kr und X erhalten werden konnten. Man kann auch nach Dewar (l. c.) einige 100 g Kohle mit alter flüssiger Luft überschichten, sie dann verdampfen lassen und die in der Kohle enthaltenen Gase ähnlich wie oben behandeln.

Auch Lepape[345]) hat die Darstellung von reinem Argon, Krypton und Xenon mit Hilfe von Kokosnußkohle untersucht. Moureu und Lepape (s.[113, 115]) haben ein Verfahren ausgearbeitet, um Krypton und Xenon im Rohargon aus natürlichen Gasen so weit anzureichern, daß ihre spektroskopische Bestimmung möglich wird; die Gase zirkulierten dabei über auf —23° (siedendes Chlormethyl) gekühlte Holzkohle (vgl. S. 140).

Aston[77]) benutzte Kohle, um größere Mengen Krypton und Xenon rein darzustellen. Dewar sammelte im Jahre 1909 6 Monate lang jede Woche die unverdampft gebliebenen Rückstände von der Sauerstoffabrikation der Brins Oxygen Co. Diese Reste, die etwa 439 t verarbeiteter Luft entsprachen, wurden auf 4 l Flüssigkeit eingedampft und an 1,5 kg Kohle adsorbiert. Ein Teil davon wurde von J. J. Thomson ohne Fraktionierung im Kanalstrahlapparat untersucht. Aston[77]) pumpte die Gase aus 160 g Kohle in einzelnen Fraktionen ab, indem er die Kohle bis auf 300° erwärmte. Aus den schwereren Fraktionen wurden „nach langem Reinigen" 75 ccm X gewonnen; von Kr war in der Kohle nur wenig vorhanden, offenbar ist es bei der Verdampfung des O_2 verlorengegangen. Dann stellte Aston auf ähnlichem Wege aus dem verbleibenden 1 kg Kohle noch 500 ccm reines X (größte bis jetzt rein dargestellte Menge) sowie 130 ccm reines Kr dar (s. Tabelle 46).

Die Société anonyme d'éclairage et d'applications électriques[348]) schlägt in ihrem Patent die Anwendung der Kohlenadsorption zur technischen Gewinnung des Kryptons und Xenons vor; dabei werden wegen des starken Verlusts an Kr und X bei der Verdampfung nicht nur der flüssig verbleibende Sauerstoff, sondern auch seine verdampfenden Anteile verarbeitet.

Adsorption an Kieselsäure und Silicaten.

Die Gasadsorption am Chabasit (einem Zeolith) wurde von Seeliger und Lapkamp[1459]) eingehend untersucht. Sie ist für die meisten Gase der Größenordnung nach derjenigen an Kohle etwa gleich; nur Wasserstoff wird unerwartet stark gebunden (stärker als Sauerstoff und Stickstoff). Diese letzte Eigenschaft gibt Chabasit einen Vorzug gegenüber Kohle bei der Reindarstellung des Heliums. Baxter und Starkweather[1190]) wandten Chabasit zur Darstellung von reinem Helium (zu Atomgewichtsbestimmungen) aus dem amerikanischen Rohhelium an.

Eine Anwendung der Kieselsäure statt der Kohle zur Isolierung des Kryptons und Xenons aus der Luft ist in dem oben erwähnten Patent der Société anonyme d'éclairage et d'applications électriques[348]) vorgesehen.

Adsorption an zerstäubten Metallen.

Die Adsorption der Edelgase an zerstäubten Metallen in Entladungsröhren wird S. 286 besprochen. In einigen Fällen ist diese Erscheinung zur Reindarstellung der einzelnen Edelgase verwandt worden. Nach Travers[52]) wird Helium stärker gebunden als Argon; man kann daher durch Glimmentladung Argon von Heliumspuren reinigen. Ähnlich verschwindet nach Claude[675]) aus den Neonleuchtröhren zuerst das Helium und dann erst das Neon. Auch Soddy[366]) hat beobachtet, daß aus einem Spektralrohr, das N_2, He und Ne enthält, bei längerem Betrieb zuerst N_2, dann He und erst zum Schluß Ne verschwindet (vgl. auch Paneth und Peters[629])).

Man sehe über die elektrische Reinigung des Neons noch das Patent vor Barrère[349]).

V. Anwendung der Diffusion zur Darstellung der Edelgase.

Bei der Diffusion durch poröse Körper oder durch fremde Gase lassen sich Gase von verschiedenem Molekulargewicht und -durchmesser voneinander trennen. Diese Methode arbeitet aber langsam und hat in Anwendung auf Edelgase noch in keinem Falle zu befriedigenden Resultaten geführt.

Diffusion durch Ton.

Rayleigh und Ramsay[4]) haben gefunden, daß atmosphärischer Stickstoff bei der Diffusion durch Ton („Atmolyse") zwei Fraktionen von verschiedener Dichte gibt: Argon reichert sich in dem im Innern der Tonröhren verbliebenen Anteil an. Ramsay und Collie[51]), Hagenbach[50]) und Ramsay und Travers[53]) haben dann versucht, Helium und Rohargon auf ähnlichem Wege zu fraktionieren; das Ergebnis war aber unsicher oder negativ (s. S. 4, 7). Nach Travers[280]) (S. 330) kann man das Rohhelium aus Cleveit durch dreißigmalige Diffusion durch Tonpfeifenröhren von allen Beimengungen befreien; das Verfahren ist aber sehr umständlich. Aston[487]), S. 37 ff., hat durch wiederholte fraktionierte Diffusion des Neons eine ziemlich weitgehende Trennung seiner beiden Isotopen voneinander erzielt (s. S. 167). Über Argondarstellung mittelst Diffusion durch Kautschuk s. Rayleigh[352]).

Diffusion durch Quarz und Glas.

Helium besitzt die Eigenschaft, durch erhitzten Quarz hindurchzudiffundieren (s. S. 366 ff.). Jaquerod und Perrot[1265—1265 b]) haben diese Eigenschaft zur Reinigung des Rohheliums benutzt. Watson[1187]) fand bei einer Nachprüfung, daß die Methode von Jaquerod und Perrot langsamer arbeitet als diese Verfasser angaben; Wasserstoff und Neon kommen mit durch. Er fand die Dewarsche Reinigungsmethode mit gekühlter Holzkohle viel vorteilhafter. Nach einem Patent von Paneth und Peters[350]) läßt sich fast neonfreies Helium aus einem Helium-Neongemisch durch einmalige Diffusion durch heißes Glas darstellen.

Diffusion in fremde Gase.

Hertz[351]) hat ein Verfahren zur Trennung der Gase voneinander angegeben, das auf der Diffusion gegen einen Strom eines fremden Gases beruht; die Trennung der Bestandteile soll dabei viel wirksamer sein als bei der Diffusion im ruhenden Gas. Als fremdes Gas wird ein solches gewählt, das nachher leicht entfernt werden kann, z. B. Wasserdampf. Aus einem Gemisch von 70 Proz. Ne mit 30 Proz. He konnte auf diese Weise in einer Operation eine praktisch reine Heliumfraktion gewonnen werden. Die Schwierigkeit besteht darin, daß die Strömungsgeschwindigkeit genau konstant gehalten werden muß.

Ein anderes, auf der Diffusion in ein Fremdgas beruhendes Verfahren hatten Lewis, Venable, Wilson und die Goodyeare Tire and Rubber Co.[353]) zur Heliumdarstellung aus Erdgasen angewandt: Das Gemisch strömt aus einer Kapillaröffnung in eine mit Dampf gefüllte Kammer; Helium reichert sich dabei wegen schnellerer Diffusion in der Kammer an.

VI. Elektrische Trennung der Edelgase voneinander.

Skaupy[354, 355]) fand, daß ein Gasgemisch, durch das ein Gleichstrom geschickt wird, eine Entmischung erleidet, so daß der Bestandteil mit der kleineren Ionisierungsspannung an der Kathode, derjenige mit der größeren Ionisierungsspannung an der Anode angereichert wird; wenn man die Gase in die Mitte eines langen Entladungsrohres einführt und sie gleichzeitig an beiden Elektroden abführt, so kann auf diese Weise eine kontinuierliche Trennung, z. B. des Argons vom Neon, erzielt werden. Skaupy erklärte diesen Vorgang zuerst[354, 355]) dadurch, daß die Atome mit kleinerer Ionisierungsspannung in größerer Anzahl ionisiert und zur Kathode überführt werden als diejenigen mit der größeren Ionisierungsspannung; zum Druckausgleich müssen die letzteren in größerer Zahl zur Anode diffundieren. Später zog Skaupy noch die Bildung negativer Molionen[1030]) (vgl. S. 293) sowie die Wirkung der elastischen Elektronenstöße[1031]) (vgl. S. 315) als Erklärung in Betracht.

Nach neueren Versuchen von Skaupy und Bobek[356]) gelingt mit Hilfe der Glimmentladung die vollständige Entfernung von 8—12 Proz. Argon aus Neon, von 5 Proz. Helium aus Neon und von 2 Proz. Neon aus Helium. Bei stärkerer Verunreinigung ist die Trennung unvollständig. Die Trennung ist um so wirksamer, je höher die Stromstärke und je kleiner der Druck.

VII. Darstellung der Edelgase durch chemische Absorption mehratomiger Gase.

Von welchem Material man auch im Laboratorium bei der Gewinnung der Edelgase ausgeht — ob von der Luft, von Mineralien bzw. Naturgasen, oder von technischen edelgasreichen Produkten — auf irgendeiner Stufe des Verfahrens begegnet man stets der Notwendigkeit, das Gemisch von den noch vorhandenen mehratomigen Gasen durch chemische Absorption zu befreien. Nur bei der Darstellung des Heliums — evtl. auch des

Neons — kann man alle Beimengungen durch Ausfrieren mit oder ohne Kohle quantitativ entfernen; allerdings wird man zur vollständigen Entfernung des Wasserstoffs, trotz seiner verhältnismäßig starken Adsorption an Kohle, wohl doch zum Verbrennen mit CuO oder O_2 seine Zuflucht nehmen müssen. Die Methoden der chemischen Absorption sind verschieden, je nachdem es sich um die Entfernung großer Gasmengen — wie z. B. bei der direkten Argondarstellung aus atmosphärischer Luft — oder um Befreiung des Gases von geringen Beimengungen handelt. Es folgen zunächst die Methoden, die zur direkten Darstellung der Edelgase aus natürlichen oder technischen Gasgemischen dienen, deren Hauptbestandteil Sauerstoff oder Stickstoff bildet; auf die chemische Bindung anderer evtl. vorhandenen Beimengungen kann hier nicht eingegangen werden. Wegen der chemischen Trägheit der Edelgase können zu diesem Zweck alle bekannten Methoden der Gasanalyse Anwendung finden. Im letzten Abschnitt (S. 116) wird jedoch eine Methode beschrieben, die zur gleichzeitigen Entfernung aller mehratomigen Beimengungen führt, wenn diese in nicht zu großen Mengen anwesend sind.

Entfernung des Sauerstoffs.

1. **Argondarstellung aus technischem Sauerstoff.** Bei der Darstellung des Argons aus technischem Sauerstoff (S. 97) bildet dieser den Hauptbestandteil des zu behandelnden Gases. Claude[323]) benutzte zu seiner Entfernung ein 60 cm langes Kupferrohr von 6 cm Durchmesser, das mit 2,5 kg reduziertem Kupferoxyd beschickt wurde. In dieser Apparatur konnten in 2 Stunden, bis zur Erschöpfung des Kupfers, 360 l O_2 behandelt und 4—6 l Argon dargestellt werden. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß sie nur intermittierend arbeiten kann und daß zur Aufnahme großer Cu-Mengen große Räume notwendig sind, was zum Verlust eines Teils des teuren Argons führt. Die Fabrik Griesheim-Elektron[325, 326]) hat daher ein anderes Verfahren ausgearbeitet: Sauerstoff wird im Innern einer kleinen Kammer mit Wasserstoff, Azetylen oder andern brennbaren Gasen verbrannt, indem fein verteiltes Cu (oder ein anderes Metall) als Katalysator dient; man kann die Verbrennung auch ohne Kontaktsubstanzen in einer Gebläseflamme durchführen. Gleichzeitig wird auch ein Teil des vorhandenen Stickstoffs verbrannt. Die Vollständigkeit der Verbrennung wird durch Einschalten eines Cu-Röhrchens hinter der Verbrennungskammer kontrolliert, dessen Farbenänderung einen Überschuß an H_2 oder O_2 anzeigt. Bodenstein und Wachenheim[327]) haben eine analog gebaute Laboratoriumsvorrichtung zur Argondarstellung aus Bombensauerstoff beschrieben; das Cu-Röhrchen ersetzen sie durch ein Strömungsmanometer; wenn H_2 und O_2 gerade im richtigen Verhältnis vorhanden sind, besitzt der Gasstrom hinter dem Verbrennungsraum ein Minimum der Geschwindigkeit.

Über einen Vorschlag zur Entfernung des evtl. nach der Verbrennung vorhandenen H_2-Überschusses durch Verflüssigung des Argons s. S. 97.

Um den bei weiterer Behandlung unangenehmen H_2-Überschuß zu vermeiden, hat die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen[333]) die Benutzung von geschmolzenen Alkalimetallen (K, Na) zur Absorption des O_2 eingeführt; vorher kann die Hauptmenge des Sauerstoffs mit H_2 oder Leuchtgas entfernt werden.

2. **Darstellung von Kr und X aus Resten von der Verdampfung der flüssigen Luft** (vgl. S. 101). Auch hier bildet O_2 den überwiegenden Bestandteil des Rohmaterials. Ramsay und Travers[60]) entfernten ihn mit Wasserstoff; Ramsay[88]) mit Kupfer, Moore[75]) und v. Antropoff[1408]) mit weißem Phosphor, was wohl die wirksamste Methode ist.

Entfernung des Stickstoffs.

Stickstoff bildet den hartnäckigsten Begleiter der Edelgase. Da er bei gewöhnlicher Gasanalyse einfach als Rückstand bestimmt wird, so ist die Frage nach seiner vollständigen Absorption eng mit dem Problem der Edelgasdarstellung verknüpft.

1. **Funkenmethode.** Man mischt das Gas mit einem Überschuß an O_2, läßt, in einem mit Lauge abgesperrten Gefäß, so lange elektrische Funken überspringen, bis keine Volumabnahme mehr stattfindet und entfernt dann den O_2-Überschuß mit Pyrogallol, Cu, P oder andern üblichen Absorptionsmitteln. Die entstehenden Stickoxyde werden von der Lauge absorbiert. Diese Methode ist schon von Cavendish[1]) benutzt worden; Rayleigh hat sich ihrer bei der Entdeckung des Argons bedient (s. Rayleigh und Ramsay[4])) und später die besten Bedingungen der Absorption eingehender untersucht[357]). In kleinen Gefäßen ist die absorbierte N_2-Menge dem Druck proportional; dagegen ist in großen Gefäßen die Geschwindigkeit der Reaktion fast unabhängig vom Druck. Unter Anwendung einer Laugenfontäne, die den Funken umspülte, gelang es in einem Gefäß von 250 ccm Inhalt 1600 ccm Gas stündlich zu binden, in einem solchen von 370 ccm bis 2200 ccm und in einem solchen von 4,5 l—6800 ccm pro Stunde. Schließlich wurde in einer Kugel von 50 l eine Reaktionsgeschwindigkeit von 21 l stündlich erreicht in einem Gemisch aus 11 Teilen O_2 mit 9 Teilen Luft.

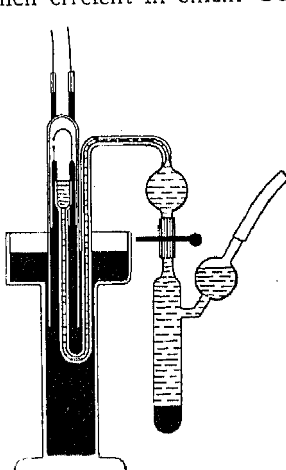


Fig. 13. Funkengerät nach v. Antropoff.

Später hat Becker[358]) die Funkenmethode untersucht. Er arbeitete mit einem Gasstrom, der in einer möglichst engen Metallröhre (5 cm Durchmesser, 28 cm Länge) der Funkenstrecke vorbeigeführt wurde; die Absorption erwies sich der Funkenlänge proportional. In 2 Röhren erreichte er mit einem Gemisch von 1 Teil O_2 : 1 Teil N_2 eine mittlere Absorption von 8 l stündlich; die Methode vermeidet die Benutzung großer Glasballons, die leicht durch die Hitze des Funkens gesprengt werden.

Ramsay und seine Mitarbeiter haben zur Darstellung kleiner Argonmengen ein Eudiometer benutzt, in dem das Gas durch Quecksilber abgesperrt wurde, das mit KOH überschichtet war. Der kleine, von Travers[280]), S. 104, beschriebene Apparat gestattet aber nur ein langsames, intermittierendes Arbeiten, weil er sich leicht zu stark erhitzt. v. Antropoff[1408]) hat ihn durch Anbringen einer Pipette zum Ein- und Abführen der Lauge verbessert; Fig. 13 zeigt die Apparatur nach v. Antropoff.

Auch Henrich[359]) hatte eine Funkenapparatur zur Bestimmung und Darstellung kleiner Argonmengen beschrieben; er wandte ein Glasrohr von

30 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser an, dessen Wände im Innern mit strömender Lauge umspült wurden, was eine wirksame Kühlung bewirkte. Es konnte stündlich 0,5 l Mischgas absorbiert werden. In einer später zusammen mit Eichhorn[231]) beschriebenen Apparatur wurde der obere Teil der Glasbirne, in dem der Bogen brannte, noch mit einem Luftstrom gekühlt.

Was die Vollständigkeit der durch Funken erreichten N_2-Absorption betrifft, so gehen darüber die Literaturangaben auseinander. So sagt z. B. v. Antropoff[1408]), S. 288, daß „die letzten Spuren stets durch ‚Funken' entfernt werden müssen"; dagegen gibt Strutt[198]) ausdrücklich an, daß bei geringen Edelgasmengen (z. B. bei der Heliumbestimmung in natürlichen Gasen und nicht-radioaktiven Mineralien) das Funken niemals zur vollständigen N_2-Entfernung genügen kann; zur weitergehenden Reinigung benutzte er die Glimmentladung im K-Dampf (S. 117). Nach den Analysenergebnissen, die z. B. von Henrich[124, 231, 232]) mit seiner Funkenapparatur erzielt hatte (vgl. S. 68), wird man wohl die Ansicht Strutts als begründet ansehen müssen.

Den Überschuß an zugesetztem Sauerstoff entfernt man am besten mit Phosphor (Ramsay und Travers[60]), v. Antropoff[1408]).

2. **Absorption mit Lithium.** Als Absorptionsmittel für Stickstoff kommen alle Metalle und Verbindungen in Betracht, die in der Hitze Nitride bilden, in erster Linie die Erdalkalien sowie das ihnen chemisch verwandte Lithium.

Lithium wurde von Guntz[360]) schon 1895 für die Argondarstellung vorgeschlagen. Die Absorption setzt schon unterhalb dunkler Rotglut stark ein und geht unter Erglühen rasch und vollständig vor sich. Nach Soddy[366]) gibt Lithium leicht größere Mengen Wasserstoff ab; nach Travers greift es bei Rotglut stark das Glas an. Das größte Hindernis zur allgemeinen Benutzung des Lithiums liegt aber in seiner Seltenheit. Es wurde z. B. von Debierne[69]) bei der Reindarstellung der Emanation benutzt.

3. **Absorption mit Magnesium.** Ramsay (s. Rayleigh und Ramsay[4])) benutzte Magnesium als Absorptionsmittel für N_2 in den Arbeiten, die zur Entdeckung des Argons geführt haben, und in den ersten Jahren nach dieser Entdeckung wurde Mg allgemein zur Ar-Darstellung angewandt. Ramsay und Travers[59]) verarbeiteten z. B. 1200 l atmosph. Stickstoff, wobei 15 l Argon gewonnen wurden; zur Absorption wurden 5 kg Magnesiumspäne (statt der theoretisch erforderlichen 4 kg), in Portionen von je 250 g, verwandt. Die Absorption setzt erst bei heller Rotglut energisch ein. Zur Beseitigung der letzten N_2-Mengen wurde Argon in der ersten Arbeit[4]) noch mit O_2 gefunkt; Ramsay und Travers[59]) benutzten zu diesem Zweck schon das sog. Maquennesche Gemisch (s. w. u.).

Die Absorption des N_2 im Mg wurde noch von Prytz[361]) untersucht.

Nachdem festgestellt war, daß Calcium viel vollständiger und bei tieferer Temperatur N_2 zu binden vermag als Magnesium, wurde dies fast allgemein verlassen.

4. **Absorption mit Calcium.** Zuerst gebrauchte man, nach einem Vorschlag von Maquenne[362]) eine Mischung aus Kalk und Magnesium, da reines Metall damals noch nicht zur Verfügung stand. In der Hitze entsteht Calcium in fein verteilter Form, das bei dunkler Rotglut sehr

intensiv absorbiert. Es wurde außerdem eine Reihe von Zusätzen zum Kalk-Magnesiumgemisch empfohlen, die die Reaktion beschleunigen sollten. So gibt z. B. Hempel[363]), S. 148, folgende vergleichende Tabelle für die Geschwindigkeit der Stickstoffabsorption in reinem Li, Mg und Ca sowie in Gemischen verschiedener Zusammensetzung:

Tabelle 47.

Geschwindigkeit der Stickstoffabsorption nach Hempel (Gasanalytische Methoden).

Absorptionsmittel	Absorbierte Stickstoffmenge in ccm	
	nach 15 Min.	nach 1 St.
1. 1 g Mg	—	14,5
2. 1 g Li	—	73,5
3. 1 g Ca	80	—
4. 1 g Mg, 5 g CaO, nicht frisch geglüht	94,5	112
5. 1 g Mg, 3 g CaO, nicht frisch geglüht	—	50
6. 1 g Mg, 8 g CaO, nicht frisch geglüht	—	31,4
7. 1 g Mg, 5 g CaO (frisch geglüht)	86,4	122,5
8. 1 g Mg, 5 g CaO (frisch geglüht), 0,1 g Na	201	287
9. 1 g Mg, 5 g CaO (frisch geglüht), 0,25 g Na	196	326,2
10. 1 g Mg, 5 g CaO (frisch geglüht), 0,11 g Li	169	228

Die Zahlen haben natürlich nur orientierende Bedeutung, da genaue Versuchsbedingungen nicht mitgeteilt sind. Die Versuche sind „bei heller Rotglut" angestellt worden. Auf Grund der obigen Tabelle empfiehlt Hempel die Benutzung eines Gemisches aus 1 T. Mg-Pulver mit 5 T. frisch geglühtem Kalk und 0,25 T. Na; die beiden ersten Bestandteile müssen innig gemischt werden, Natrium kann in Stücken zugegeben werden (Hempelsches Gemisch).

Reines metallisches Calcium hat zuerst Moissan[87]) 1903 zur Reinigung des bereits mit CaO/Mg-Gemisch vorbehandelten Argons verwendet. Er gebrauchte das Metall in Form von kleinen Kristallen bei 500° und betonte als Vorzug seiner Anwendung die Tatsache, daß Ca ein bei 500° noch nicht zerfallendes Hydrid bildet und dementsprechend nicht nur O_2 und N_2, sondern auch H_2 bindet (Moissan[87]), Moissan und Rigaut[364])). Guntz und Basset[365]) und Soddy[366]) haben dann das Calcium als alleiniges Absorptionsmittel eingeführt; es ermöglicht, in einer Operation alle in Betracht kommenden Verunreinigungen, wie N_2, O_2, H_2, CO_2, H_2O, C_2H_2, SO_2, NH_3, sowie alle Stickoxyde zu absorbieren. Die Absorption des Stickstoffs in Calcium ist später Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, die zu keinen übereinstimmenden Resultaten geführt haben. Es steht fest, daß die Absorption stark von der Form und Vorbehandlung des Metalls sowie von geringen Beimengungen abhängt. Die Unstimmigkeiten bestehen im wesentlichen darin, daß nach Angabe einiger Forscher zur wirksamen Absorption das Vorhandensein von Ca-Dampf, also Temperaturen von über 700°, notwendig ist, während nach andern die Absorption schon bei 300° intensiv vor sich geht. Wir stellen die wesentlichen Arbeiten zusammen:

Nach Soddy[366]) gehört zur wirksamen Absorption Calciumdampf; er beschreibt dementsprechend einen Ofen, in dem Calcium auf 800° erhitzt wird. Die Arbeit bei so hohen Temperaturen hat — außer der Gefäß-

beanspruchung — den Nachteil, daß Calciumhydrid, das im käuflichen Metall vorhanden ist, oder sich bei der Absorption gebildet hat, bei einer geringen Überhitzung schon zu dissoziieren beginnt, so daß Druckzunahme statt einer Druckabnahme beobachtet wird; daher empfiehlt Soddy, möglichst dicht unterhalb des Schmelzpunktes zu arbeiten; Ca schmilzt bei 800°, hat aber beim Schmelzpunkt schon einen beträchtlichen Dampfdruck. Zu ähnlichen Resultaten ist auch Hempel gelangt; denn in seinen „Gasanalytischen Methoden"[363]), S. 154, beschreibt er einen von ihm zusammen mit Patschek konstruierten Ofen zur Bestimmung der Edelgase im Stickstoff durch Absorption des letzteren mit Calcium bei „leuchtender Weißglut".

Fischer und Hähnel[367]) beschrieben 1910 einen Apparat zur Reinigung des mit Hilfe von Calciumkarbid dargestellten Argons, der im wesentlichen aus einer mit Calcium gefüllten, auf Rotglut erhitzten Eisenröhre bestand.

1913 veröffentlichten Dafert und Miklausz[368]) eine Untersuchung über diese Frage. Sie fanden, daß eine einigermaßen vollständige Verwandlung des käuflichen „Calciums in Stücken" in Nitrid nur oberhalb des Schmelzpunktes möglich ist; bei 590—600° beginnt allerdings eine Reaktion, die aber mit der Bildung einer oberflächlichen Nitridschicht aufhört; das Innere der Stücke bleibt auch bei längerem Erhitzen unverändert. Gute Resultate erhält man dagegen mit fein verteiltem (zerriebenem) Metall, das schon bei 410° Stickstoff aufzunehmen beginnt; und bei 500° geht die Reaktion in einigen Stunden zu Ende, indem alles Ca in Ca_3N_2 verwandelt wird.

Noch weiter, als Dafert und Miklausz, gehen Sieverts und Brandt. Der letzte fand 1915/16[369]), daß auch große Stücke Calcium (3—5 g) bei 4—500° quantitativ in Nitrid verwandelt werden können. Die Absorption zeigt einen merkwürdigen Temperaturgang: sie setzt schon bei 300° ein, erreicht bei 400° ein erstes Maximum, sinkt dann bei 660° fast auf Null, und fängt in der Nähe des Schmelzpunktes (800°) wieder stark zu steigen an. Nach Sieverts[370]) verhalten sich verschiedene Calciumpräparate verschieden: die „aktiven" zeigen die Absorption in der Gegend von 440°, wie sie von Brandt beschrieben wurde, die „inaktiven" verhalten sich so, wie Soddy und Dafert und Miklausz beschrieben haben: sie reagieren mit Stickstoff erst oberhalb 800°. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens einzelner Calciumpräparate konnten Sieverts und Brandt nicht aufklären. Durch Zerkleinern läßt sich inaktives Calcium nicht aktivieren, wohl aber durch Umschmelzen im Vakuum; die kleinkristallinischen Präparate wirken schwächer als die grobkristallinischen. Am besten absorbiert umgeschmolzenes, langsam zu großen Kristallen erstarrtes Metall; solches bleibt noch unterhalb 300° und oberhalb 650° „aktiv"; von 840° abgeschrecktes Calcium ist dagegen fast völlig „inaktiv". Das käufliche Metall in Stangen ist gewöhnlich „mittelmäßig aktiv" und kann, in Stücke zersägt, zur Absorption bei 400° benutzt werden. Bei der Absorption zeigt sich eine Wirkung des bereits gebildeten Nitrids; es beschleunigt die Reaktion und absorbiert auch H_2, CO, CO_2 und CH_4, so daß zur Behandlung von Wasserstoff oder organische Verbindungen enthaltenden Gasen ein Zusatz von Ca_3N_2 zu empfehlen ist. Auch bei der Wasserstoffabsorption durch Calcium zeigt sich eine Merkwürdigkeit: die gegen N_2 „aktiven" Präparate absorbieren H_2 nur unterhalb 300° und ober-

halb 650° stark. Sieverts und Brandt haben auf Grund dieser Erfahrungen Apparate zur analytischen Argonbestimmung beschrieben[404]) und patentiert[404a]). Später patentierte Brandt[371]) auch einen Apparat zur Edelgasdarstellung. Da bei Verwendung größerer Mengen Absorptionsmaterial seine Entgasung bei 400° schwer erscheint, ist im Patent von Brandt eine Vorerhitzung des Calciums auf 650—750° vorgesehen, der die Stickstoffabsorption bei 350—550° folgt. Dies kann entweder in zwei getrennten Operationen, oder in einem kontinuierlichen Betrieb in einem Ofen mit passendem Temperaturgefälle ausgeführt werden. Als Absorptionsmittel werden außer Calcium auch seine Legierungen mit Mg und Al sowie Ca_3N_2 vorgesehen. Eine Zeichnung des Apparats von Sieverts und Brandt s. S. 137.

Schon aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Absorption bei tiefen Temperaturen wahrscheinlich durch irgendwelche Beimengungen katalytisch beschleunigt wird; man vergleiche auch die Vorschriften von Hempel (S. 112) sowie von Henrich[124]), die beide einen Zusatz von Natrium zum Mg-CaO-Gemisch bzw. zum reinen Calcium empfahlen. Ruff und Hartmann[372]) haben 1922 gefunden, daß wirklich reines, im Vakuum umgeschmolzenes Metall unterhalb des Schmelzpunktes praktisch nichts absorbiert; die Absorption bei 440° muß also tatsächlich auf die Wirkung einer Verunreinigung zurückgeführt werden. Ruff und Hartmann untersuchten nun die Wirksamkeit verschiedener Ca-Legierungen, die sie durch Schmelzen in evakuierten, gasdicht verschlossenen Gefäßen darstellten. Die Untersuchungen wurden gewöhnlich bei 520° im Apparat von Sieverts und Brandt[404]) ausgeführt. Als wesentliches Ergebnis kann gelten, daß das Calciumnitrid die Reaktion katalytisch beschleunigt; wir haben also in diesem Fall mit einem autokatalytischen Vorgang zu tun. Die Reaktionskurve ist dementsprechend S-förmig. Wenn man dem Ca von vornherein ein wenig Ca_3N_2 beimischt, so verschwindet der erste Teil der Kurve, und die Absorption setzt sofort kräftig ein. Weiter wirken Na, K, Sr und Ba beschleunigend auf die Absorption; dagegen wird sie von As und Sb verlangsamt und von Bi, Cu und Zn vollständig zum Stehen gebracht; Al, Mg, Pb und Sn üben keine merkliche Wirkung aus.

Diese Ergebnisse machen die Angaben von Brandt und Henrich einigermaßen verständlich. Wenn man eine rasche Absorption erreichen will, so ist es also empfehlenswert, dem Calcium Ca_3N_2 beizumischen; mit 5 Proz. Ca_3N_2 läßt sich N_2-freies Argon aus atmosphärischer Luft in wenigen Minuten schon unterhalb 320° darstellen. Die Kristallstruktur hat nach Ruff und Hartmann[372]) keine besondere Bedeutung; die höhere Wirksamkeit des durch Umschmelzen gewonnenen grobkörnigen Metalls ist wahrscheinlich auf die Bildung von Ca_3N_2 bei langsamer Abkühlung zurückzuführen; sonst scheint eher das feinkristallinische stärker zu absorbieren.

Eine Apparatur zur Darstellung reinen Argons aus technischem 85 proz. Produkt mit Hilfe von Calcium-Calciumnitridlegierung haben neuerdings Ruff und Förster[373]) beschrieben (Fig. 14).

Nach dieser Methode hat die Technik längere Zeit Stickstoff aus Argon absorbiert.

5. **Absorption mit Calciumcarbid.** Rossel[374]) hat 1895 ein Gemisch aus Magnesium und Calciumcarbid als wirksames Absorptionsmittel für Stickstoff empfohlen. In neuerer Zeit ist die Reaktion zwischen Carbid und

Stickstoff zur Grundlage des bekannten Kalkstickstoff-Prozesses von Franck und Caro geworden. Polzenius[375]) fand schon 1901, daß die zur Einleitung der Reaktion notwendige Temperatur durch Zusatz von 10 Proz. Calciumchlorid bedeutend erniedrigt werden kann. Das „Polzeniussche Gemisch" (CaC_2 + 10 Proz. $CaCl_2$) reagiert mit Stickstoff schon bei etwa 800°, wie eingehende Versuche von Bredig, Fraenkel und Wilke[376]) gezeigt haben. Fischer[377]) hat auf diesen Erfahrungen eine billige und einfache Methode zur Darstellung größerer Argonmengen gegründet. Carbid absorbiert nicht nur N_2, sondern auch O_2. Zur Entfernung des H_2, der Kohlenwasserstoffe und des CO dient bei Fischer eine Zirkulation über CuO, KOH, H_2SO_4 und P_2O_5. Vor der Benutzung muß das Carbid im Vakuum ausgeglüht werden, da es viel teerige Stoffe, Acetylen usw. abgibt. Eine ausführliche Beschreibung der Fischerschen Methode findet man bei Fischer und Ringe[378]). Sie konnten in der von ihnen gebauten Apparatur (Fig. 15) unter Verwendung von 7 kg Carbid

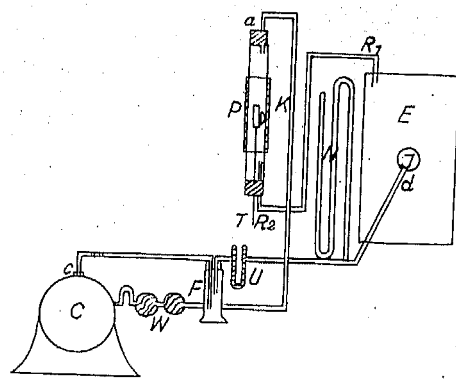


Fig. 14. E = Elektrischer Ofen, J = Schauloch, R_1 = Bleirohr, N = Manometer, K = kupfernes Kühlrohr, R_2 = Glasrohr, P = Porzellanrohr mit Heizdrahtumwicklung, D = Drahtnetzkörbchen mit Calcium und Calciumnitrid, T = Thermoelementschutzrohr, U = U-Rohr mit aktiver Kohle, F = Flasche mit H_2SO_4, W = Wattekugeln, G = Gaedepumpe.

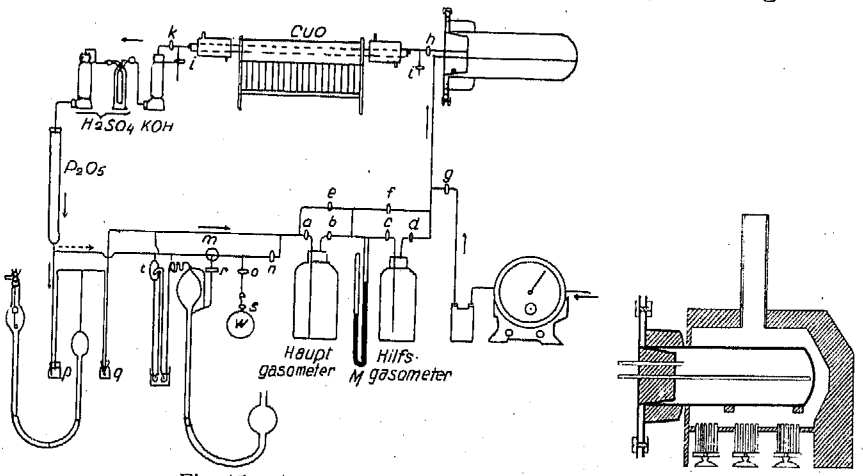


Fig. 15. Apparatur zu Ar-Darstellung mit CaC_2.

in 2 Tagen 11 l Argon aus Luft darstellen. Das Carbid wird in eisernen Gefäßen mit der Gebläseflamme auf 1000° erhitzt, und die Luft in einem geschlossenen Kreise mittelst einer Zirkulationspumpe darüber geführt; im Kreise befinden sich außerdem P_2O_5, H_2SO_4, KOH und CuO. Die Methode eignet sich besser zur Darstellung im Großen als zur Gewinnung

von sehr reinem Argon. Zur endgültigen Reinigung des mit CaC_2 dargestellten Argons haben Fischer und Hähnel[367]) zur Absorption mit Calciummetall greifen müssen (s. S. 113).

Skaupy[378a]) teilt eine Beobachtung mit, wonach die Absorption des Stickstoffs aus einer Helium- oder Neonatmosphäre schneller vor sich geht als aus einer Argonatmosphäre, und sucht diese Erscheinung theoretisch zu deuten; die Erklärung ist aber kaum befriedigend.

6. **Absorption mit Strontium und Barium.** Es ist wohl zu erwarten, daß Strontium und Barium noch wirksamer als Calcium seien. Diese Erwartung wurde von Soddy[366]) bestätigt; mit Sr und Ba ließ sich, nach seinen Angaben, eine vollständige Beseitigung aller Beimengungen schon bei tieferen Temperaturen erreichen als mit Ca. Da aber Ca in Versuchen von Soddy erst oberhalb 800° absorbierte, so kann eine Überlegenheit der schweren Erdkalimetalle über Ca erst dann als bewiesen angesehen werden, wenn festgestellt wird, daß sie auch die beim Ca vorhandene „katalytische" Absorption bei tiefen Temperaturen (4—500°) zeigen; diesbezügliche Versuche sind noch nicht durchgeführt worden.

Ein von Limb[379]) schon 1895 gemachte Vorschlag, ein Gemisch aus Bariumnatriumfluorid mit metallischem Natrium zur Absorption des Stickstoffs zu benutzen, hat anscheinend keine praktische Verwendung gefunden.

Argondarstellung aus den Restgasen der Stickstoffindustrie.

Die chemische Bindung des atmosphärischen Stickstoffs wird in Großbetrieben nach drei Methoden durchgeführt: Die elektrische Verbrennung des Stickstoffs im Lichtbogen entspricht der S. 110 beschriebenen Funkenmethode, die Absorption mit CaC_2 nach Frank-Caro der Fischerschen Methode S. 115, als dritte kommt Habers NH_3-Synthese hinzu. Bei allen diesen Prozessen muß sich Argon im Restgas anreichern, so daß diese Restgase vorteilhaft als Rohmaterial zur Gewinnung des Argons nach den S. 96—100 beschriebenen technischen Verfahren verwendet werden können. Dies gilt natürlich nicht für den fast argonfreien Stickstoff aus der Luftfraktionierung. Solche Vorschläge sind gemacht worden, und zwar für die Restgase von der elektrischen Luftverbrennung von der „Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof-A. G."[380]) und für die Restgase von der katalytischen NH_3-Darstellung nach Haber von der Osram G. m. b. H.[381]). Der Stickstoff, der bei dieser Synthese benutzt wird, enthält etwa $^1/_4$ Proz. Ar; nach dem Prozeß bestehen die Restgase aus 70,6 Proz. H_2, 23,5 Proz. N_2 und 5,9 Proz. Ar, so daß schon nach der Entfernung von H_2 ein sehr argonreiches Gas entsteht.

Reinigung der Edelgase durch elektrische Entladungen.

Die Funkenmethode liefert höchstens nach sehr lange fortgesetztem Funken reines Edelgas (vgl. S. 111). Mg, Mg/CaO-Gemisch oder Hempelsche Masse sind nicht imstande, N_2 wirklich vollständig zu absorbieren. Nach Gehlhoff[382]) gibt auch Calcium kein spektral reines Argon oder Helium. Die wirksamste Methode zur Entfernung der letzten Spuren mehratomiger Gase ist die Glimmentladung im Metalldampf. Diese Methode kann auch direkt zur Darstellung kleiner Edelgasmengen aus Luft oder Naturgasen angewandt werden, z. B. wenn Spektralröhren mit diesen Gasen gefüllt werden müssen.

Als Metalle kommen für diese Methode die am leichtesten flüchtigen und chemisch aktiven in Betracht, in erster Linie die Alkalimetalle und das Calcium. Stark hat zur Argondarstellung Glimmentladung im Hg-Dampf angewandt; Paschen benutzte die Glimmentladung im Sauerstoff zum „Auswaschen" von Edelgasspektralröhren.

1. **Alkalimetalle.** Mey[1129]) hat bei seiner Untersuchung des Kathodenfalls in Edelgasen bemerkt, daß, wenn die Kathode aus Alkalimetall bestand, alle Gase, mit Ausnahme der Edelgase, rasch aus dem Entladungsrohr verschwanden. Er verwendete diese Erscheinung zur Reindarstellung der Edelgase; als Kathodenmaterial wurden Natrium, Kalium oder eine Kalium-Natriumlegierung benutzt. Gehlhoff[382]) hat diese Methode weiter untersucht und fand, daß sie in ursprünglicher Form nur auf bereits verhältnismäßig reine Edelgase anwendbar ist und auch dann langsam arbeitet. Zweckmäßiger gebraucht man Metalldampf, indem man das Entladungsrohr entsprechend erwärmt; es ist gleichgültig, ob das Alkalimetall als Elektrode benutzt oder einfach in das Entladungsrohr hineingebracht wird. Bei dieser Anordnung kann man auch sehr niedrigprozentige Gemische reinigen; so konnte Gehlhoff in einer solchen „Kaliumzelle", bei 200°, in 6 Minuten aus einem Gemisch von 45 Proz. Luft, 45 Proz. Leuchtgas und 10 Proz. Helium reines Edelgas darstellen. Natrium absorbiert intensiv bei etwa 290°, Kalium schon bei 175°, Rubidium bei 120°, Cäsium bei 100°. Gehlhoff erwähnt, daß man die Erwärmung zweckmäßig nicht bedeutend über die zur Absorption notwendige Minimaltemperatur steigert, da sich z. B. das Kaliumhydrid oberhalb 200° leicht zersetzt.

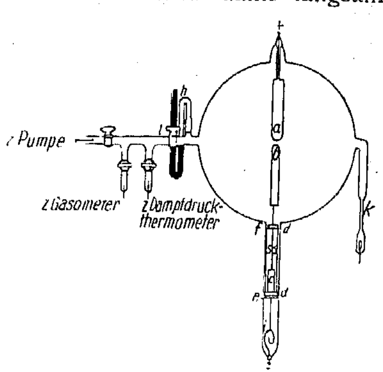


Fig. 16. Calciumzelle zur Reinigung der Edelgase nach Born. a = Ca-anode, b = Ca-kathode, mit Hilfe des Eisenkerns c durch Magneten verschiebbar.

Gehlhoff hat später[346]) noch einige auf der Anwendung dieser Methode gegründete Demonstrationsversuche beschrieben. Sie ist auch sonst viel benutzt worden, so von Strutt, der sie[198]) als „unschätzbar" bezeichnet hat. Holst und Hamburger[321]) haben sie zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffgehalts im Argon ausgearbeitet (s. S. 138).

2. **Calcium.** Ganz analog können auch Entladungen im Calciumdampf zur Reinigung der Edelgase verwendet worden. Die Methode wurde zuerst von Fischer und Iliovici[638]) benutzt. Mit einem Lichtbogen von 0,4 Amp. (220 V.) haben sie aber auch nach 72stündiger Brenndauer des Bogens in einem 6-l-Kolben noch keine vollständige Stickstoffabsorption erreicht; auch bei 1,2 Amp. Stromstärke blieben nach 36 Stunden noch N_2-Banden im Spektrum sichtbar. Nach Born[1377]) beruht diese langsame Wirkung darauf, daß Fischer und Iliovici zu hohe Drucke (etwa Atmosphärendruck) gebrauchten; wegen der langsamen Diffusion kommen viele Stickstoffmolekeln mit dem Lichtbogen nicht in Berührung. Born arbeitete in einem 5-l-Kolben (Fig. 16) mit 220 Volt und 2 Amp. Stromstärke, hielt aber den Argondruck in der Gegend von 12—13 mm; nach seiner Angabe soll die Absorption nach 2 Stunden vollständig sein. (Die Dampfdruck-

kurve des auf diese Weise gereinigten Argons ändert sich bei längerer Behandlung im Calciumbogen nicht.) Vor den Alkalimetallen hat das Calcium den Vorzug der leichteren Handhabung.

3. **Quecksilber.** Nach Stark[383]) kann man auch Quecksilberdampf als Absorptionsmittel verwenden. Stark setzt Bombensauerstoff in einer 30 cm langen Röhre in Anwesenheit von Hg-Dampf der Einwirkung einer Glimmentladung aus; Sauerstoff und Stickstoff werden dabei als Quecksilberoxyd und Nitrit gebunden; in 10—15 Min. gewann Stark auf diese Weise eine Menge reines Argon, die zur Füllung einer Kanalstrahlenröhre ausreichte.

Nach Born[1377]) läßt sich Quecksilber nur bei sehr kleinen Drucken verwenden.

4. **Sauerstoff.** Es sei zum Schluß noch erwähnt, daß Paschen[795]) die Edelgasspektralröhren auf folgende Weise gereinigt hat: wenn die ursprünglich reines Edelgasspektrum zeigende Röhre im Laufe der Zeit durch Gasabgabe von Glaswänden usw. sich verunreinigt hat, gab er ein wenig Sauerstoff hinein, und ließ längere Zeit Entladungen hindurch; der Sauerstoff wurde dabei mitsamt allen Reaktionsprodukten von Glaswänden und Elektroden vollständig adsorbiert.

VIII. Darstellung der Emanationen.

Die Darstellung der Emanation aus festen radioaktiven Substanzen hat eine Ähnlichkeit mit der Heliumdarstellung aus Mineralien. In beiden Fällen wird das durch radioaktiven Zerfall entstandene Gas im Innern des festen Körpers zurückgehalten und erst beim Schmelzen oder Auflösen vollständig freigegeben. In beiden Fällen enthält das freigemachte Gas Beimengungen von mehratomigen Gasen, die auf chemischem Wege entfernt werden müssen.

Die Befreiung der Emanation aus radioaktiven Präparaten bietet an sich keine Schwierigkeiten, da sich diese stets leicht in Lösung bringen lassen; andererseits ist es Hahn[388, 389]) neuerdings gelungen, feste, stark „emanierende" Radiumpräparate darzustellen, die auch ohne Erhitzen oder Auflösen fast ihre gesamte Emanation in den Gasraum entweichen lassen (s. S. 119).

Viel schwieriger ist die Reinigung der Emanation. Wegen der Kurzlebigkeit der Emanationen des Thoriums und Actiniums können diese überhaupt nicht gereinigt werden. Aber auch RaEm zerfällt ziemlich schnell, wobei Helium gebildet wird. Außerdem zerlegt ihre Strahlung Wasser sowie organische Verbindungen (Hahnfett!) unter Bildung von O_2, H_2 usw. Daher ist die aus Lösungen dargestellte RaEm mit großen Mengen Knallgas gemischt. Die Berührung mit Hahnfett muß bei der Reinigung der RaEm möglichst vermieden werden; man verwendet also zweckmäßig Hg-Verschlüsse statt gefetteter Hähne.

Abgabe der Emanationen.

1. **Natürliches Emanierungsvermögen fester Salze.** Die kristallisierten Radiumsalze — $RaCl_2$, $RaBr_2$, $RaSO_4$ — geben im reinen Zustand, und

wenn sie zusammen mit Bariumsalzen ausgefällt sind, nur einige Prozent der in ihnen entstehenden Emanation ab, wie dieses von Rutherford und Soddy[66]) gleich nach der Entdeckung der Ra-Emanation bemerkt wurde. Auch reines $Th(NO_3)_4$ gibt weniger als 0,5 Proz. der Emanation ab. Die Emanationsabgabe ist vom Zustand des Salzes — z. B. von der Kristallgröße — und von der Luftfeuchtigkeit und Temperatur abhängig. Holthusen[385]) fand, daß stark geglühte Präparate, in Glas eingeschmolzen, bei Zimmertemperatur weniger als 1 Proz. der Emanation abgaben; dagegen wird bei lockeren, dünnen Pulverschichten bis zu 30 Proz. abgegeben.

Viel höhere Emanierung zeigen die als Hydroxyde ausgefällten Thoriumpräparate sowie die mit seltenen Erden abgeschiedenen Actiniumverbindungen. Die Actiniumemanation besitzt eine Halbwertzeit von nur 3,9 Sek.; nichtsdestoweniger gelingt es, bis 50 Proz. AcEm aus den Ac-Präparaten freizumachen; die Diffusion der Emanation aus dem Innern der festen Substanz an die Oberfläche geht also in diesem Fall sehr schnell vor sich. Daraus kann gefolgert werden, daß die geringe Emanierung der kristallisierten Ra-Salze nur durch besonders ungünstige Bedingungen für die Em-Diffusion an die Kristalloberfläche bedingt ist, und nicht von der Natur der Emanation selbst abhängt. Tatsächlich gelang es Herchfinkel[384]), Radiumpräparate darzustellen, die bis 30 Proz. der Emanation abgaben; zu diesem Zwecke fällte er Radiumsalze zusammen mit Eisenhydroxyd, Uranhydroxyd, (Nd, Pr)-fluorid und Fe-chromat aus.

Hahn[386, 387, 388, 389]) führte neuerdings zusammen mit Müller, Kerschke und Heidenhain ausgedehnte Untersuchungen über das Emanierungsvermögen von verschiedenen Ra-, RaTh- bzw. Ac-haltigen Präparaten aus, die den Zweck hatten, die Bestimmung der relativen Oberflächenentwicklung verschiedener Niederschläge zu ermöglichen. Eine Voraussetzung dabei ist, daß solche Niederschläge keine RaEm adsorbieren oder chemisch binden; dieses wurde durch Versuche von Kerschke[389]) direkt bestätigt. Zuerst[386]) wurde eine Reihe verschiedener Hydroxyde mit RaTh zusammen ausgefällt und der Niederschlag verschieden behandelt. Folgende Tabelle 48 gibt einen Auszug aus dem gewonnenen Zahlenmaterial:

Tabelle 48.

Emanierungsvermögen verschiedener Hydroxyde nach Hahn[386]).

Behandlung	Aufbewahrt bei einer Luftfeuchtigkeit von	Be	Al	Ti	Fe	Co	Ni	Zr	Ce	Th
Stark geglüht	—	0,9	3,2	2,7	3,0	2,5	2,0	3,0	2,4	2,9
Schwach geglüht . .	0%	18,0	17,5	12,6	18,7	14,6	13,8	11,7	9,6	12,2
	90%	33,1	22,8	21,3	29,2	18,7	19,7	14,3	15,9	16,0
Bei 105° getrocknet	0%	48,0	69,6	56,3	72,5	35,1	26,4	65,5	32,3	26,0
	90%	61,0	72,8	74,0	77,5	57,4	67,2	79,4	46,2	49,5
Bei Zimmertemperatur getrocknet	0%	58,7	71,6	63,1	74,1	46,0	38,4	66,0	32,8	26,7
	90%	77,8	77,7	77,0	81,9	66,5	77,8	80,5	49,6	54,0

Man sieht, wie die Emanierungsfähigkeit mit dem Erhitzen und der Lufttrockenheit abnimmt. Die stark emanierenden Niederschläge altern allmählich, am langsamsten das $Fe(OH)_3$. In der zweiten Untersuchung wurde

das Verhalten der Eisenhydro- und -alkogele genauer beschrieben; es wurde gezeigt[387]), daß das „Altern" der Eisengele in trockner Luft fast vollkommen reversibel ist, also nicht auf Kristallwachstum, sondern auf der Wasserabgabe aus dem Innern der Hohlräume beruht; dagegen ist der beim Erhitzen eintretende Verlust an Emanierungsfähigkeit irreversibel. In einer dritten Abhandlung[388]) werden die Ergebnisse zusammengefaßt und die aus ihnen sich ergebenden Methoden zur Herstellung von hochemanierenden Präparaten entwickelt:

Th und Ac[388]). Man fällt die Hydroxyde ohne wesentliche Erwärmung mit NH_3 (nicht mit Alkali) aus, wäscht gut aus und trocknet bei nicht zu hoher Temperatur; das Präparat wird in einem Hygrostat von 80—90 Proz. Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. Auf diese Weise hergestellte Präparate emanieren beim Th bis 75—85 Proz., beim Ac bis 50 Proz. Höher zu kommen, gelingt wegen der Kurzlebigkeit der Emanationen des Th und Ac nicht, da ja immer eine gewisse Zeit zum Entweichen der Emanation aus dem Präparat notwendig ist. Aus diesem Grund hängt die Emanierung stark von der Schichtdicke ab; Schichten von über 10—20 mg für 1 qcm sind besonders beim Ac tunlichst zu vermeiden.

Ra[388, 389]). Hier waren früher, außer den von Herchfinkel (s. oben) hergestellten, keine hochemanierenden Präparate bekannt. Es konnte zuerst gezeigt werden, daß $RaSO_4$, mit $BaSO_4$ zusammen kolloidal ausgefällt, zunächst ein hohes Emanierungsvermögen besitzt, dann aber infolge Kristallwachstums schnell altert. Dasselbe gilt auch für das z. B. mit Lanthanfluorid zusammen ausgefällte Ra-fluorid, das zuerst lufttrocken über 70 Proz. Emanation freigibt. Die günstigsten Resultate wurden erhalten durch Einbetten von $RaSO_4$- und $RaCO_3$-Molekeln in kolloidales $Fe(OH)_3$ unter Bedingungen, die ihren Zusammenschluß zu Kristallen unmöglich machen; solche Präparate zeigen ein Emanierungsvermögen von über 99 Proz., das auch nach 10 Monaten nur bis auf 96 Proz. sinkt.

2. **Emanationsabgabe beim Erhitzen.** Die Em-Abgabe steigt — ebenso wie die He-Abgabe, s. S. 81 — bei Temperaturerhöhung. Kolowrat[390, 391, 392]) untersuchte genauer den Gang der Emanierung mit der Temperatur. Er fand[390]), daß Ra-Ba-chlorid bis 350° kaum emaniert; dann steigt die Emanierung schnell und erreicht bei 830° 90 Proz., um bei 920° auf 60 Proz. zu sinken. Nach diesem Minimum, das wohl durch eine Umwandlung des $BaCl_2$ bedingt ist, steigt die Emanierung rasch an und erreicht beim Schmelzpunkt (etwa 950°) 100 Proz. Ra-chloridhaltige Präparate von KNO_3 und AgCl geben alle Emanation beim Schmelzpunkt (also bei 350° bzw. 460°) ab. Dagegen setzt die Emanationsabgabe im reinen $RaCl_2$ erst bei 750° ein und erreicht erst bei 1300° etwa 70 Proz. Bei weiterem Erhitzen erleidet das Salz eine Umwandlung; es wird unlöslich, und die Emanationsabgabe wird wieder geringer. Es ist also noch nicht gelungen, alle Emanation aus reinem $RaCl_2$ durch bloßes Erhitzen auszutreiben.

3. **Emanationsabgabe beim Auflösen.** Schon die Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit bedingt eine starke Erhöhung der Emanierungsfähigkeit von Radiumpräparaten. Beim Auflösen der Ra-Salze kann eine vollständige Abgabe der Emanation erreicht werden, wenn man für die Austreibung der gelösten Emanation durch Abpumpen, Durchleiten von Gas oder Auskochen sorgt. Anders ist die Lage bei den rasch zerfallenden Emanationen des Th und Ac. Hier emanieren die festen Präparate ziemlich gut; dagegen tritt in den Lösungen ein starker Verlust wegen des Zerfalls der kurz-

lebigen Emanationen während ihrer Diffusion durch die Flüssigkeit auf. v. Hevesy[1421]) zeigt aber, daß es — entgegen früheren Literaturangaben — möglich ist, in einem raschen Luftstrom aus der Lösung eines Ac-Präparats unter Umständen sogar mehr Emanation auszutreiben als aus dem festen Präparat; in noch höherem Maße muß dieses für die ThEm gelten. Nach Hahn[388]) stellt man aber die ThEm und AcEm praktisch stets direkt aus festen Präparaten dar.

Reindarstellung der Radiumemanation.

Die aus festen Präparaten oder Lösungen dargestellten Emanationen sind mit größeren Mengen mehratomiger Gase vermengt; dazu kommen noch die allmählich entstehenden kleinen He-Mengen. Den Hauptbestandteil der aus Lösungen entwickelten Gase bilden H_2 und O_2, die bei der Wasserzerlegung durch Ra-Strahlen entstehen; ihre Menge verhält sich nach Duane[393]) zu derjenigen der RaEm wie 200000:1. Wasserstoff ist in der ersten Zeit der Entwicklung im Überschuß vorhanden, da ein Teil des O das Wasser zu H_2O_2 oxydiert. Außer Knallgas enthält das abgepumpte Gas evtl. Cl_2, Br_2 oder CO_2 — je nach der Natur des gelösten Salzes — sowie Kohlenwasserstoffe, die aus der Zersetzung der organischen Beimengungen stammen. Hahnfett wird durch die Em unter Bildung von H_2 und von Kohlenwasserstoffen zersetzt; es wird empfohlen, Graphit (Failla[394])) sowie Phosphorsäure (Hess[395])) als Schmiermittel anzuwenden, oder Quecksilberverschlüsse zu benutzen.

Die Reindarstellung kann nur an der RaEm durchgeführt werden. Die Entstehung der ThEm und AcEm kann zwar durch Durchblasen der Em-haltigen Luft durch ein Elektrometer oder an einem Leuchtschirm vorbei nachgewiesen werden; doch reicht ihre Lebensdauer zur Reindarstellung nicht aus, da nach 40 Sek. von einer beliebigen Menge AcEm, und nach 10 Min. auch von einer beliebigen Menge ThEm praktisch nichts mehr übrigbleibt. Dagegen kann die RaEm einige Tage aufbewahrt werden. Wegen des Zerfalls ist es aber auch bei der RaEm nicht ratsam, die Emanation längere Zeit zu sammeln; denn die Ausbeute sinkt mit der Zeit immer tiefer und tiefer. Nach 1 Monat ist praktisch das Gleichgewicht erreicht; ein weiteres Warten führt zu keiner Vergrößerung der Emanationsmenge mehr. Folgende Tabelle zeigt den Verlauf der Emanationsansammlung.

Tabelle 49.

Ansammlung der Ra-Emanation von 1 g Radium.

Ansammlungszeit in Tagen	2	3	4	7	15	30	∞
Gesammelte Em-Menge in Curie	0,302	0,417	0,513	0,715	0,932	0,994	1
Proz. von der entwickelten Menge	83,9	77,2	71,2	56,7	34,5	18,4	0

Man verfährt also so, daß man die Emanation von einem möglichst starken Radiumpräparat etwa eine Woche lang regelmäßig abpumpt, sammelt und dann verarbeitet.

Gang der Reindarstellung der Ra-Emanation. In den meisten Versuchen ging man von einer $RaBr_2$-Lösung aus. Rutherford[568])

entwickelte die Emanation aus einem festen Ra-Ba-chloridpräparat durch Erhitzen auf 830° (vgl. S. 120); das Präparat befand sich in einem Quarzkölbchen, das in ein zweites eingeschlossen und elektrisch erwärmt wurde. Nach Hahn[388]) wird es zweckmäßig sein, die Emanation aus seinen hochemanierenden festen Radiumpräparaten darzustellen, da die Entwicklungsapparatur in diesem Fall kleiner und handlicher gestaltet werden kann.

Die Reinigung der Emanation besteht im wesentlichen in der Entfernung des O_2 und H_2 durch Explosion oder Absorption mit Cu und CuO; man reinigt noch mit P_2O_5, KOH, CaO, $K_2Cr_2O_7$ usw. nach; Debierne[509, 69]) wendet noch Li zur Absorption der N_2-Spuren an. Für medizinische Zwecke

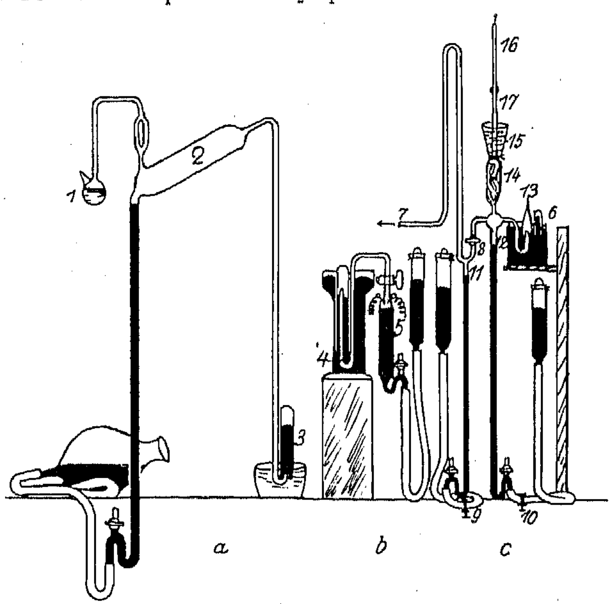


Fig. 17. Apparat zur Reindarstellung der RaEm nach Ramsay.

sowie für manche wissenschaftliche Untersuchungen genügt der so erreichte Konzentrationsgrad; zur endgültigen Reindarstellung, die z. B. für Volumbestimmung, für Dichtemessung usw. erforderlich ist, „kondensiert" man (vgl. S. 459) die Emanation in flüssiger Luft und pumpt die unkondensiert gebliebenen Gase (H_2, He) ab. Nach Laborde[1464]) und Lind[396]) empfiehlt es sich, die „Kondensation" nicht an Glas, sondern an Kupfer durchzuführen, da die Emanation daran fester haftet. Rutherford[568]) läßt die Emanation unter Saugen mit der Pumpe sich ein wenig erwärmen, indem er flüssige Luft durch festgefrorenes Pentan ersetzt; dabei wird eine wirksame Reinigung erreicht, ein Teil der Emanation geht aber verloren.

Die Apparate, die zur Reindarstellung der RaEm dienen, sind in zahlreichen Abhandlungen beschrieben. Wir können sie in zwei Gruppen teilen: in Explosionsapparate und Absorptionsapparate.

Explosionsapparate. Eine Reihe von Apparaturen dieser Art ist in den Arbeiten aus den Laboratorien von Ramsay und Rutherford beschrieben; siehe z. B. Ramsay und Soddy[530]), Ramsay und Collie[68]), Cameron und Ramsay[567]), Rutherford[568]). Wir geben in Fig. 17 die von Ramsay[281]) (S. 28) zuletzt beschriebene Form wieder:

1 ist eine Kugel, enthaltend eine Lösung von etwa 0,5 g $RaBr_2$; 2 eine Töpler-Antropoff-Pumpe, mit deren Hilfe das Gas abgepumpt wird. In 5 findet die Explosion statt; im Röhrchen 6, das ein wenig geschmolzenes KOH enthält, wird der Gasrest gesammelt. Der Teil 11—16 wird durch 7 unter Anheizen ausgepumpt; die Emanation wird hineingelassen, indem die Kappe 13 durch 6 ersetzt wird. In 14 befindet sich das CaO oder BaO zum Trocknen. In 15 wird flüssige Luft eingegossen; nachdem die Emanation vollständig kondensiert wird (was nach Ramsay 15 Min. erfordert) öffnet man 8 und saugt H_2, He usw. ab. Nach dem Auftauen der Emanation drückt man sie in das Röhrchen 16 hinein, wo sie gemessen und spektral untersucht wird. Die Dimensionen des Apparats müssen den geringen Gasmengen angepaßt werden, die Berührung mit Hahnfett wird möglichst vermieden.

Weitere Explosionsapparate findet man beschrieben bei Duane[393]), Failla[394]) (zitiert nach Hess[395])) und Hess[395]). Diese Apparate dienen

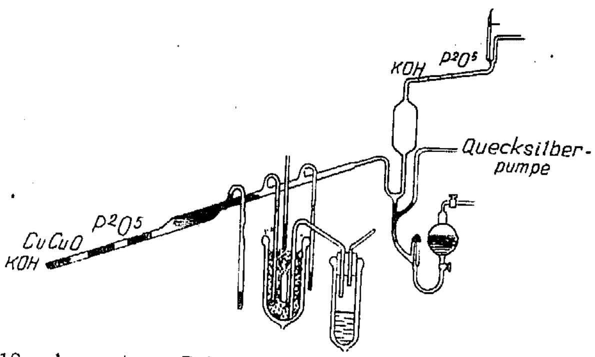


Fig. 18. Apparat zur Reindarstellung der RaEm nach Debierne.

zur raschen Darstellung von Emanationskapillaren für wissenschaftliche und medizinische Zwecke. Im Apparat von Duane[393]) wird die Vereinigung von O_2 mit H_2 nicht durch einen elektrischen Funken eingeleitet, sondern verläuft an einem in der Achse eines Röhrchen um einen Hartglasstab gewickelten und auf Rotglut erhitzten Kupferdraht. Der Apparat von Hess[395]) soll besonders einfach und bequem im Gebrauch sein. Er enthält gefettete Hähne, da nach Hess bei kurzer Berührung mit der Emanation (bis 10 Min.) die Verunreinigung durch Fettzersetzung gering ist. Nur der Hahn an der Entwicklungsapparatur wird mit Phosphorsäure geschmiert. Nach der Explosion wird der Überschuß von H_2 mit einem rotglühenden oxydierten Kupferdraht entfernt, dann H_2O mit P_2O_5 und evtl. CO_2 mit KOH absorbiert. Eine Lösung von 100 mg Ra gibt auf diese Weise in einem Tag etwa 6 cmm Gas, enthaltend 15 Millicurie RaEm. Wenn höhere Reinheit erfordert wird, kann das Ausfrieren mit flüssiger Luft angewandt werden.

Absorptionsapparate. Diese wurden im Laboratorium von Curie ausgearbeitet. Ihre Beschreibung findet man z. B. bei Debierne[569, 69]), und bei Lind[396]). Fig. 18 zeigt die wesentlichen Teile der Apparatur von Debierne[69]). Das Absorptionsrohr ist geneigt, so daß man in ihm das Hg steigen lassen und so das Gas verdrängen kann. Hähne werden durch Hg-Verschlüsse ersetzt. Nach der Absorption durch Cu, CuO, P_2O_5 und

KOH (nach [569]) noch mit einem Stückchen Li) werden die Gase einer fraktionierten Kondensation unterworfen. Man kondensiert zuerst in der ersten seitlichen Kapillare mit Hilfe von flüssiger Luft, läßt dann auf — 165° erwärmen und sperrt die Kapillare durch Steigen des Hg im Absorptionsrohr ab; kondensiert dann in der zweiten Kapillare, erwärmt diesmal bis — 145°, sperrt wieder ab; und kondensiert den Rest in der dritten Kapillare. Unkondensiert bleibt jetzt nur He, evtl. Spuren H_2. Die Hauptmenge der Emanation sitzt in der zweiten Kapillare (— 145 bis — 165°) und ist von einer hohen Reinheit. Auf diese Weise wird das direkte Abpumpen der Gase von der kondensierten Emanation vermieden, das stets mit Verlusten verbunden ist.

Lind [396]) stellt in seiner ähnlich gebauten Apparatur nur stark konzentrierte, nicht aber reine RaEm dar. Zur Verhütung des Em-Verlustes beim Abpumpen wird die Emanation nicht an Glas, sondern an einem Cu-Draht mit flüssiger Luft kondensiert (S. 459).

Auf technische Vorrichtungen zur Darstellung von Em-haltigen Flüssigkeiten und Em-haltiger Luft können wir hier nicht eingehen, eine Aufzählung der Verfahren findet man in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie [c]), S. 197.

4. Nachweis, Bestimmung und Reinheitsprüfung der Edelgase.

Da die Edelgase chemisch indifferent sind, so kann ihr Vorhandensein dadurch nachgewiesen werden, daß nach der Absorption sämtlicher andern Gase ein unabsorbierbarer Rest bleibt. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß eine wirklich vollständige Absorption sämtlicher mehratomiger Gase nur schwer erreichbar ist; am wirksamsten ist wohl nach Kapitel 3 (S. 116) die Absorption mittelst Glimmentladung im Alkalidampf.

Die einzige allgemeine Methode zum qualitativen Nachweis der einzelnen Edelgase ist die Spektralanalyse.

I. Spektraler Nachweis der Edelgase.

Man erzeugt das Spektrum in einer Geißlerröhre, gewöhnlich bei etwa 3—10 mm Druck. Es ist zu berücksichtigen, daß alle Edelgase dem „clean up" unterworfen sind, d. h. der Druck sinkt bei längerer Entladung, das

Tabelle 50.

Farbe der Kapillare von Geisslerrohren mit Edelgasen.
(Mit I sind die Atomspektren, mit II, III die Ionenspektren bezeichnet).

	Gewöhnliche Glimmentladung bei 3—5 mm Druck	Mäßige Erhöhung der Entladungsenergie oder sehr niedriger Druck	Sehr starke Erhöhung der Entladungsenergie
He	Orange-gelbe Entladung (D_3-Linie vorherrschend) Spektrum He I, Orthohelium vorherrschend	Grünliche Entladung ($\lambda = 5016$ Å vorherrschend) Spektrum He I Parhelium vorherrschend	Auftreten des Funkenspektrums (He II)
Ne	Rot-orange Entladung Spektrum Ne I „Rotes Spektrum"	Keine wesentliche Veränderung	Auftreten des „blauen Spektrums" (evtl. Ne II)
Ar	Rote Entladung „Rotes Spektrum" Ar I	Stahlblaue Entladung „Blaues Spektrum" (evtl. Ar II?)	Bei hohem Druck (20 mm) weiße Entladung, Verstärkung eines Teiles des „blauen" Spektrums (evtl. Ar III?)
Kr	Entladungsfarbe nach Baly[800]) „unbestimmt" „Rotes Spektrum", Kr I	Entladungsfarbe bläulich „Blaues Spektrum" (evtl. Kr II?)	wie bei Ar
X	Entladungsfarbe nach Baly[800]) blau, nach Ramsay u. Rudorf [B]), S. 282, violett. „Rotes Spektrum" X I	Entladungsfarbe nach Baly[800]) grünlich-blau, nach Ramsay und Rudorf [B]), S. 282, himmelblau „Blaues Spektrum" (evtl. X II?)	wie bei Ar

Gas verschwindet aus der Röhre (s. S. 286—291). Die relative Intensität, in der die einzelnen Linien des Edelgasspektrums auftreten, ändert sich aber mit dem Druck. Andererseits ist sie auch von der Entladungsenergie abhängig, und zwar wirkt die Druckerniedrigung im allgemeinen in demselben Sinn auf das Spektrum wie eine Erhöhung der Entladungsenergie.

Die Erhöhung der Entladungsenergie wird gewöhnlich durch die Parallelschaltung eines Kondensators (z. B. einer Leydener Flasche) und einer Funkenstrecke bewirkt (sog. „kondensierte Entladung").

In demselben Sinn, wie die Druckverminderung, wirkt oft auch die Verdünnung mit einem Fremdgas.

Vorhergehende Tabelle 50 gibt Aufschluß über das Aussehen der Geißlerrohr-Entladung in Edelgasen und über seine Änderung mit dem Druck bzw. mit der Entladungsenergie (vgl. Tabelle 120 und 124).

Helium.

Wie aus Tabelle 50 ersichtlich, treten beim Helium zwei verschiedene Spektren auf: das Spektrum des neutralen Atoms („Bogenspektrum", He I) und dasjenige des He^{+}-Ions („Funkenspektrum", He II). Das He I-Spektrum zerfällt aber seinerseits in zwei Teile: das sog. Parhelium- und das sog. Orthoheliumsystem. Eine Druckerniedrigung bewirkt die Verstärkung der Parhelium- im Vergleich zu den Orthoheliumlinien. Schon bei 2—3 mm Druck wird die grüne Parheliumlinie 5016 Å stärker als die gelbe Orthoheliumlinie 5876 Å (D_3); daher nimmt die gelbe Entladung bei Druckverminderung eine grünliche Farbe an. Auch wenn Helium mit einem Fremdgas verdünnt wird, bleiben die Parheliumlinien am längsten sichtbar; daher

Tabelle 51.

Stärkste Heliumlinien. Nach Kayser [400]) (vgl. Tabelle 78, S. 220).
PHe = Parhelium, OHe = Orthohelium.

Farbe	Ultraviolett		Violett		Indigo		Blau
Wellenlänge . . .	3888,64	3964,73	4026,190	4120,81	4387,93	4471,48	4713,147
Intensität	10	4	5	3	3	6	3
System	OHe	PHe	OHe *	OHe *	PHe	OHe *	OHe *

Farbe	Grün		Orange	Rot		
Wellenlänge	4921,926	5015,68	5875,63	6678,149	7065,20	7281,349
Intensität	4	10	10	6	5	3
System	PHe	PHe	OHe *	PHe	OHe *	PHe

Die mit einem * bezeichneten Linien besitzen einen schwächeren, nach Rot gelegenen Begleiter, sind also Dubletts (vgl. S. 221,227).

Die Intensitätsangaben haben nach dem oben Gesagten nur für die relative Intensität der Linien innerhalb eines Systems Bedeutung.

Die Linien des He II-Spektrums findet man in Tabelle 75, S. 212. Sie sind von großer Bedeutung für den spektralen Nachweis des Heliums auf verschiedenen Himmelskörpern (s. Tabelle 36, S. 79), nicht aber unter Laboratoriumsbedingungen.

gestattet die Linie 5016 Å den empfindlichsten Nachweis von Helium in Gasgemischen (s. z. B. Paneth und Peters[629]). Die Behauptung von Collie[398]), wonach in manchen Fällen — z. B. in Gemischen mit Quecksilberdampf — die grüne Parheliumlinie 4922 Å vor allen andern Linien erscheinen sollte, beruht dagegen, nach Soddy[366]), auf einem Irrtum (Verwechslung mit der Hg-Linie 4916 Å). Moureu[118]) benutzt zum photographischen Heliumnachweis die ultraviolette Orthoheliumlinie 3889 Å.

Nebenstehende Tabelle 51 zeigt die stärksten Heliumlinien im Sichtbaren und nahem Ultraviolett.

Neon.

Das Neonspektrum verändert sich wesentlich erst bei sehr starker Vergrößerung der Entladungsenergie, es tritt dabei ein „zweites" (evtl. auch ein „drittes") Spektrum auf. Ob es, im Gegensatz zum „ersten", dem Ne^+-Ion, und nicht dem neutralen Ne-Atom zuzuschreiben, also mit Ne II zu bezeichnen ist, ist noch nicht bewiesen (S. 241). Wir behalten daher für die zwei Neonspektren, ebenso wie für die beiden Spektren des Argons, Kryptons und Xenons, die konventionellen Bezeichnungen „rotes" und „blaues" Spektrum bei, obwohl diese nur beim Argon wirklich zutreffend sind.

Für den Neonnachweis hat das zweite Spektrum bis jetzt keine Bedeutung. Folgende Tabelle 52 enthält die stärksten Linien des ersten Neonspektrums im Sichtbaren und nahem Ultraviolett. Wegen der außerordentlich großen Linienzahl sind nur diejenigen mit der Intensität 9 und 10 aufgenommen.

Tabelle 52.

Stärkste Linien des Neonspektrums im Sichtbaren und nahen Ultraviolett (vgl. Tabelle 84 auf S. 244). Nach Kayser[400]).

Farbe	Ultraviolett		Indigo	Blau				
Wellenlänge	3520,47	3593,52	4537,76	4575,86	4704,39	4708,86	4715,34	4788,93
Intensität . .	10	10	10	10	10	10	10	10

Farbe	Grün			Gelb			
Wellenlänge	5330,78	5341,097	5343,26	5358,02	5400,56	5719,22	5748,29
Intensität . .	10	10	9	10	10	9	9

Farbe	Gelb				Orange		
Wellenlänge	5764,42	5804,45	5820,17	5852,488	5872,84	5881,895	5918,92
Intensität . .	9	9	9	10 (D_5)	10	10	9

Farbe	Orange						
Wellenlänge	5944,834	5974,64	6074,337	6143,062	6217,280	6266,495	6334,428
Intensität . .	9	10	9	10	9	10	9

Tabelle 52 (Fortsetzung).

Stärkste Linien des Neonspektrums im Sichtbaren und nahen Ultraviolett.

Farbe	Orange		Rot				
Wellenlänge	6382,991	6402,246	6506,528	6598,953	6929,466	7173,938	7245,165
Intensität . .	10	10	10	10	9	10	10

Man sieht in Tabelle 52 die starke Anhäufung der Linien im Orange, die die charakteristische Entladungsfarbe bedingt. Die gelbe Linie 5852,5 Å („D_5") ist die stärkste Neonlinie im Sichtbaren. In Gemischen mit viel Helium (z. B. in Quellgasen) wird sie aber, nach Moureu[113]), beim Gebrauch nicht genügend starker Spektralapparate, von der D_3-Linie des Heliums leicht verdeckt.

Argon.

Nach Tabelle 50 genügt eine mäßige Erhöhung der Entladungsenergie bzw. eine Druckverminderung, um das „rote" Argonspektrum in das „blaue" zu verwandeln. Auch hier ist, wie beim Neon, die Zuordnung des blauen Spektrums zum Ar^+ (evtl. auch Ar^{++} usw.) noch nicht gesichert (vgl. S. 259—262). Bei 2 mm Druck genügt das Einschalten von zwei Leydener Flaschen, um die Umwandlung des roten Spektrums in das blaue zu bewirken. Jedoch ist es nicht leicht, die beiden Spektren völlig „rein" zu erhalten; gewöhnlich findet man im roten Spektrum schwache Linien des blauen und umgekehrt. Bei hohen Drucken (20 mm) und sehr stark „kondensierten" Strömen nimmt, wie Eder und Valenta[940]) zuerst bemerkten, die Entladung im Argon eine weiße Farbe an. Nach L. und E. Bloch und Déjardin[998]) ist dies damit in Verbindung zu bringen, daß das blaue Spektrum seinerseits komplex ist, so daß bei der Erhöhung der Entladungsenergie die relativen Intensitäten der einzelnen Linien sich stark verschieben. Nach diesen Verfassern gelingt es, in einer oszillierenden Entladung durch allmähliche Erhöhung der Spannung drei Teile des blauen Spektrums (die sie mit E_I, E_{II}, E_{III} bezeichnen und dem Ar^+, Ar^{++} und Ar^{+++} zuschreiben) nacheinander einzeln anzuregen. Die weiße Entladungsfarbe sollte danach der Erstarkung der Teilspektren E_{II} und E_{III} entsprechen (wobei bei hohem Druck, nach Eder und Valenta, gleichzeitig Linien des roten Spektrums erhalten bleiben).

Tabelle 53 zeigt die stärksten Linien des roten Argonspektrums. Nach Meißner[965]) besteht das rote Argonspektrum im Sichtbaren aus zwei Gruppen starker Linien — einer im Rot und einer im Violett; die dazwischen liegenden Linien sind relativ schwächer. Diese allgemeine Charakteristik wird durch die Intensitätsangaben der einzelnen Linien (etwa bei Kayser[400])) nicht klar wiedergegeben; anscheinend sind die von verschiedenen Beobachtern für einzelne Wellenlängenbezirke angegebenen Linienintensitäten, in diesem Fall besonders unsicher und nicht miteinander vergleichbar. Wir führen daher in Tabelle 53 nur die von Meggers[946]) im Sichtbaren interferometrisch gemessenen Linien an, soweit Kayser[400]) für sie Intensitäten über 5 angibt.

Tabelle 53.

Wichtigste Linien des roten Argonspektrums nach Kayser[400]. (Vgl. Tabelle 95, S. 267.)

Farbe	Violett						
Wellenlänge	4044,419	4158,591	4164,180	4181,884	4190,714	4191,027	4198,316
Intensität . .	8	9	7	7	5	8	8

Farbe	Violett	Indigo					
Wellenlänge	4200,878	4251,184	4259,362	4266,286	4272,168	4300,101	4333,561
Intensität . .	9	5	9	8	8	8	6

Farbe	Indigo				Blau	
Wellenlänge	4335,29	4345,168	4510,733	4522,325	4596,096	4628,445
Intensität . .	6	7	8	5	5	5

Farbe	Orange		Rot				
Wellenlänge	6032,127	6416,307	6677,282	6752,831	6965,430	7067,217	7383,979
Intensität . .	7	6	5	5	6	5	5

In Tabelle 54 folgen die stärksten Linien des blauen Spektrums. Wenn dieses tatsächlich von komplexer Natur sein sollte, so müßten die Intensitätsangaben nur für die relative Stärke der Linien innerhalb eines „Teilspektrums" Bedeutung haben.

Tabelle 54.

Stärkste Linien des blauen Argonspektrums im Sichtbaren und nahen Ultraviolett nach Kayser[400].

Farbe	Ultraviolett					Violett
Wellenlänge	3588,49	3729,33	3841,52	3850,56	3928,61	4103,9
Intensität	9	9	8	9	8	9

Farbe	Indigo			Blau	Grün
Wellenlänge	4277,5	4348,0	4426,00	4806,0	5305,8
Intensität	8	10	8	8	8

Der Hauptteil des blauen Argonspektrums liegt im Ultraviolett.

Nach Moureu und Lepape[417]) bleiben in Gemischen mit wenig Argon (wenigstens soweit es sich um Gemische mit Krypton handelt) die „blauen" Argonlinien 4228, 4765 und 4806 Å am längsten sichtbar.

Krypton und Xenon.

Wie aus Tabelle 50 ersichtlich, verhalten sich Krypton und Xenon in bezug auf die Veränderung ihrer Spektra mit zunehmender Entladungsenergie dem Argon analog. Nach L. und E. Bloch und Déjardin[998]) erfolgt der Übergang der einen Entladungsart in die andere beim Krypton und besonders beim Xenon leichter als beim Argon, so daß z. B. beim Xenon die Entladung bald die für das dritte Stadium charakteristische leuchtendweiße Farbe annimmt. Auch beim Krypton und Xenon unterscheiden diese Autoren drei Teile des „blauen" Spektrums, die sie in diesem Falle wiederum drei verschiedenen Ionisierungsstufen zuschreiben; gesichert ist diese Deutung aber auch in diesem Fall nicht.

Die Trennung der beiden Spektren des Kryptons sowie des Xenons voneinander ist noch nicht vollständig durchgeführt, was wohl mit dem erwähnten geringeren Unterschied in ihren Anregungsbedingungen zusammenhängt; dadurch sind vielleicht auch die Widersprüche in den Angaben verschiedener Beobachter über die Entladungsfarbe in den schweren Edelgasen bedingt. Daher ist es nicht ausgeschlossen, daß die Zuordnung der einzelnen Linien zu dem „blauen" bzw. dem „roten" Spektrum in den nachfolgenden Tabellen 55—58 nicht vollkommen richtig ist. Auch finden sich immer noch verdächtige Übereinstimmungen zwischen Krypton- und Xenonlinien, so daß auch in dieser Hinsicht die Zuordnung einzelner Linien vielleicht nicht ganz endgültig sein dürfte.

Tabelle 55.

Stärkste Linien des roten Kryptonspektrums im Sichtbaren nach Kayser[400]).

Farbe	Indigo						
Wellenlänge Intensität . .	4273,97 10	4318,55 8	4319,58 10	4362,64 9	4376,12 10	4399,97 6	4453,91 10

Farbe	Indigo		Gelb		Orange	Rot		
Wellenlänge Intensität . .	4463,69 10	4502,35 9	5562,1 6	5570,291 10	5870,917 10 „D_4"	6456,3 5	7587,40 10	7601,55 10

Die blauen Linien 4624,25 und 4671,23 (Int. 10 nach Baly) scheinen dem Xenon anzugehören. (Vgl. Tab. 57).

Das „blaue" Kryptonspektrum ist viel linienreicher liegt aber, analog dem blauen Argonspektrum, hauptsächlich im Ultraviolett.

Tabelle 56.

Stärkste Linien des blauen Kryptonspektrums im Sichtbaren und nahen Ultraviolett nach Kayser[400]).

Farbe	Ultraviolett								
Wellenlänge ntensität . .	3718,0 10	3718,6 8	3741,69 10	3744,4 9	3744,8 9	3778,11 10	3783,2 10	3906,2 8	3920,4 8

Tabelle 56 (Fortsetzung).

Farbe	Violett			Indigo		Blau
Wellenlänge	4057,01	4088,36	4098,7	4355,47	4475,0	4738,96
Intensität	8	8	7	10	7	7

Die charakteristische Linie des roten Spektrums ist die sogen. D_4-Linie 5870,9 Å im Orange. In Gemischen von Krypton mit viel Xenon bleibt nach Moureu und Lepape[417]) bei abnehmender Kr-Konzentration die dem blauen Spektrum angehörende Kr-Linie 4355,5 am längsten sichtbar.

Tabelle 57.

Stärkste Linien des roten Xenonspektrums im Sichtbaren nach Kayser[400]).

Farbe	Ultraviolett		Violett			Indigo	
Wellenlänge	3951,0	3967,6	4078,8	4193,5	4116,1	4500,978	4524,680
Intensität	10	10	10	8	7	8	6

Farbe	Blau						Grün
Wellenlänge	4624,275	4671,225	4697,020	4734,154	4807,019	4916,4	4923,264
Intensität	10*)	10*)	7	8	6	6	6

*) Siehe Anmerkung zu Tabelle 55.

Tabelle 58.

Stärkste Linien des blauen Xenonspektrums im Sichtbaren und nahen Ultraviolett nach Kayser[400]).

Farbe	Ultraviolett					Violett		
Wellenlänge	3624,1	3781,0	3877,8	3922,5	3950,6	4180,0	4193,1	4238,2
Intensität	8	10	8	10	8	10	8	10

Farbe	Indigo						
Wellenlänge	4245,4	4330,5	4395,7	4448,1	4462,2	4540,9	4545,2
Intensität	10	10	10	10	10	8	8

Farbe	Blau				Grün		
Wellenlänge	4585,10	4603,028	4844,333	4862,5	5292,2	5314,0	5339,4
Intensität	10	10	10	8	10	8	9

Farbe	Gelb					Orange		
Wellenlänge	5372,4	5419,2	5439,0	5472,7	5531,1	5976,5	6051,2	6097,6
Intensität	8	10	8	7	7	7	7	7

Das blaue Xenonspektrum ist sehr linienreich; die meisten Linien liegen wieder, wie im blauen Ne-, Ar- und Kr-Spektrum, im Ultraviolett.

Emanation.

Die Spektren der drei Emanationen müssen identisch sein; bekannt ist natürlich nur dasjenige der RaEm. Obwohl man die Spektralanalyse kaum jemals zum Em-Nachweis anwenden wird, führen wir doch vollständigkeitshalber in Tabelle 59 die stärksten Linien nach Kayser[400]) an.

Tabelle 59.
Stärkste Linien der Emanation.

Farbe	Ultraviolett				Violett		
Wellenlänge	3664,7	3739,7	3753,4	3971,7	4017,8	4166,5	4203,5
Intensität . .	8	7	10	7	7	10	10

Farbe	Indigo				Blau		
Wellenlänge	4308,1	4349,9	4459,3	4460	4578,0	4604,6	4609,7
Intensität . .	10	10	7	7	8	9	7

Farbe	Blau					Grün		Gelb
Wellenlänge	4625,7	4644,4	4681,0	4768,8	4817,0	4978,9	5084,5	5582,4
Intensität . .	10	9	10	7	7	10	10	8

Die relativen Intensitäten der einzelnen Em-Linien sollen sich nach Nyswander, Lind und Moore[960]) bei längerer Entladung bedeutend verändern. Dieses hängt wohl damit zusammen, daß auch die Emanation sicher zwei Spektren besitzt, die in obiger Tabelle noch nicht gesondert sind; bei längerer Entladung nimmt der Druck der Emanation infolge des „clean up" ab; die relative Intensität des „blauen" Em-Spektrums muß dabei nach S. 125 zunehmen.

Empfindlichkeit des spektralen Nachweises von reinen Edelgasen.

Die kleinste Menge eines reinen Gases, die spektral nachgewiesen werden kann, hängt ab von den Dimensionen des Entladungsrohres und dem kleinsten Druck, bei dem das Gas noch leitet. Nach Soddy[366]) tritt der praktisch nichtleitende Zustand in sehr reinen Edelgasen schon bei ziemlich hohen Drucken (Größenordnung 0,01 mm) ein. Soddy[366]) konnte in einem Plückerrohr von 4,5 ccm Argon erst bei einem Druck von 0,02 mm nachweisen; dabei sind nur die Linien im Grün und Orange schwach sichtbar; bei 0,04 mm erscheinen die roten Linien. In einem Rohr von 0,3 ccm könnte man also bestenfalls $1 \cdot 10^{-5}$ ccm reines Argon spektral nachweisen. Beim Helium wurde in analogen Versuchen der nichtleitende Zustand bei 0,05 mm Druck erreicht; in einem Rohr von 0,3 ccm könnte man also bestenfalls $2 \cdot 10^{-5}$ ccm Helium beobachten. Paneth und Peters[400 a]) konnten, indem sie eine Kapillare von 0,1 mm Durchmesser, die mit Außenelektroden versehen war, als Entladungsrohr benutzten, noch Heliummengen von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-9}$ oder sogar $1 \cdot 10^{-10}$ ccm spektral nachweisen (10^{-13} bis 10^{-14} g).

Die Empfindlichkeit des Spektralnachweises von Edelgasen wird nach Soddy[366]) gesteigert, wenn das Rohr mit Hilfe mehratomiger Gase leitend gemacht wird. So war die D_3-Linie in einem He-O_2- oder He-H_2-Gemisch schon bei einem He-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-4}$ mm sichtbar; in einem Rohr von 0,3 ccm wäre also noch der Nachweis von $5 \cdot 10^{-8}$ ccm Helium möglich.

Die Empfindlichkeit des spektralen Nachweises von reinem Neon kann nach Paneth und Peters (Privatmitteilung) ebenfalls auf $1 \cdot 10^{-10}$ ccm ($5 \cdot 10^{-14}$ g) gesteigert werden.

Das natürliche Helium-Neon-Gemisch aus Luft (3 Ne + 1 He) konnte zuerst Strutt[198]) in 0,1 ccm Luft spektral nachweisen. Rutherford und Royds[594]) wiesen Neon aus 0,067 ccm Luft an der gelben, aus 0,133 ccm Luft auch an den roten Linien nach; bei 0,2 ccm Luft ist das ganze Spektrum sichtbar. Strutt[613]) gelang es dann, auch in 0,01 ccm Luft Neon spektral nachzuweisen; in 0,001 ccm muß es nach Strutt ebenfalls noch nachweisbar sein. Diese letzte Grenze entspricht $2 \cdot 10^{-8}$ ccm oder $2 \cdot 10^{-11}$ g Neon. Schließlich haben Paneth und Peters auch in diesem Fall die Empfindlichkeit auf 10^{-10} ccm steigern können.

Folgende Tabelle zeigt das allmähliche Verschwinden der einzelnen Spektrallinien bei abnehmender Gasmenge im reinen He, reinen Ne und in ihrem natürlichen Gemisch.

Tabelle 60.

Grenzen der Sichtbarkeit von einzelnen Linien im Helium- und Neonspektrum nach Paneth und Peters. Es sind gut sichtbar 10^{-x_1} ccm, gerade noch sichtbar 10^{-x_2} ccm He (bzw. Neon) in einem Rohr von 0,1 mm. Durchmesser mit Außenelektroden.

λ		Reines Gas		He/Ne-Gemisch		λ		Reines Gas		He/Ne-Gemisch	
		x_1	x_2	x_1	x_2			x_1	x_2	x_1	x_2
7065,2	He	–	6	–	6	6074,3	Ne	6	8	5	7
7059,1	Ne	–	6			5944,8	Ne	7	9	7	8
6678,3	Ne	6	8	5	7	5875,6	He	8	10	7	9
6678,1	He	5	7			5872,8	Ne	5	8		
6506,5	Ne	6	8	6	7	5852,5	Ne	10		10	
6402,2	Ne	8	9	7	9	5400,6	Ne	5	8	5	7
6383,0	Ne	6	8	6	7	5341,1	Ne	5	6	5	6
6365,0	Ne	6	8	6	7	5330,8	Ne				
6266,5	Ne	7	8	6	8	5015,7	He	9	10	8	10
6182,2	Ne	5	7	5	7	4921,9	He	7	9	6	7
6150,3	Ne	8	9	8	9	4713,1	He	6	8	5	7
6096,2	Ne	8	9	8	9	4471,5	He	8	9	6	8

Über Kr und X liegen keine Angaben vor.

Empfindlichkeit des spektralen Nachweises der Edelgase in Gasgemischen.

Es kann allgemein gesagt werden, daß sich die Edelgaslinien in Gemischen relativ schwer nachweisen lassen. Die Empfindlichkeit steigt in der Reihe He, Ne, Ar, Kr, X entsprechend der abnehmenden Anregungs-

spannung. Das Auftreten von Edelgaslinien hängt stark von den Druck- und Stromverhältnissen ab, so daß die unten angeführten Zahlen nur eine orientierende Bedeutung haben können.

Tabelle 61.

Sichtbarkeitsgrenzen der Edelgaslinien in Gasgemischen (bei gewöhnlicher Entladung im Geißler-Rohr).

Gas \ in	He	Ar	N_2	H_2	O_2
He		33 Proz. bei 2,62 mm unsichtbar; 25 Proz. bei 0,58 mm ebenfalls, bei 0,015 mm sichtbar (D_3) (C.-R.)	12,5 Proz. bei 1,16 mm unsichtbar, bei 0,19 mm gerade sichtbar (5016, da D_3 verdeckt) (C.-R.)	33 Proz. bei 2,6 mm unsichtbar; 10 Proz. bei 0,25 mm noch schwach sichtbar (C.-R.)	
Ar	0,06 Proz. bei allen Drucken sichtbar (C.-R.)		37 Proz. kaum sichtbar bei allen Drucken (C.-R.)		2,3 Proz. bei 1 mm sehr schwach sichtbar (C.-R.)
N_2	0,01 Proz. bei 1 mm sichtbar, bei 0,17 mm kaum sichtbar (C.-R.)	0,08 Proz. unsichtbar bei Drucken unter 1 mm (C.-R.)			
H_2	0,001 Proz. bei allen Drucken sichtbar (C.-R.)	—	—		
Kr	0,000035 Proz. sichtbar (R.-R.)	0,015 Proz. sichtbar (R.-R.) 0,05 Proz. quant. bestimmbar (M.-L.) *)	0,013 Proz. sichtbar (in Luft) (R.-R.)	1,5 Proz. sichtbar (R.-R.)	0,00008 Proz. sichtbar (R.-R.)
X	—	0,02 Proz. quant. bestimmbar (M.-L.)	—		

C.-R = Collie und Ramsay[307]); R.-R. = Ramsay und Rudorf[B]), S. 267; M.-L. = Moureu und Lepape[417]).

*) Nach Moureu[113]) ist die gelbe Kryptonlinie im Rohargon, also bei einer Kr-Konzentration von 0,01 Proz., gerade noch sichtbar.

Aus Tabelle 61 geht hervor, daß die Sichtbarkeit der schwer anregbaren Gase im Gemisch mit leichter anregbaren (z. B. He in H_2) im allgemeinen mit der Druckabnahme verbessert wird. Ebenso

wirken auch andere Ursachen, die in reinem Gas das Auftreten von schwerer anregbaren Linien — z. B. der Parheliumlinien oder der Linien des blauen Argonspektrums — begünstigen, also in erster Linie die Erhöhung der Entladungsenergie durch Einschalten einer Kapazität. In diesem Zusammenhang werden folgende Angaben verständlich: Im Funkenspektrum der Luft, die etwa 1 Proz. Argon enthält, treten viel Argonlinien auf. (Newall[7]), Hartley[6]), Neovius[8]); vgl. Kayser und Konen, Hdb. der Spektroskopie, Bd. VII, S. 3.). Kleine Mengen Argon können im Stickstoff durch Anwendung kondensierter Entladungen entdeckt werden (Travers[280]), S. 353). Mit einer Schaltung, die einen Kondensator und eine Selbstinduktion enthält, können noch 0,7 Proz. Helium im Stickstoff nachgewiesen werden; 1 Proz. Argon ist im Stickstoff bei dieser Schaltung leicht zu erkennen (Lilienfeld[399])). Auch Spuren leichter anregbarer Gase in schwerer anregbaren scheinen bei kondensierter Entladung deutlicher hervorzutreten; so sind z. B. nach Moureu[113]) auch sehr geringe Argonmengen im Helium (Quellgase!) bei kondensierter Entladung leicht zu erkennen. In Argon-Kryptongemischen bleiben, wie aus den Angaben von Moureu und Lepape[417]) ersichtlich, bei abnehmendem Argongehalt einige dem blauen — also dem schwerer anregbaren — Argonspektrum angehörigen Linien am längsten bestehen, und ebenso verhält sich Krypton bei zunehmender Verdünnung mit Xenon.

Nach Waran[399a]) treten im Magnetfeld die Linien der einatomigen Gase (Helium, Neon) stärker hervor als diejenigen der mehratomigen; dadurch kann der Nachweis von Helium und Neon verbessert werden.

II. Bestimmung der inaktiven Edelgase.

Die einzige allgemeine Methode besteht in der Abtrennung sämtlicher mehratomiger Gase; darauf kann die Edelgassumme volumetrisch bestimmt werden. Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Edelgase muß das Edelgasgemisch durch Destillation oder Sorption in seine Bestandteile zerlegt werden. In binären Gemischen kann die Analyse ohne Zerlegung, durch Messung irgendeiner vom Mischungsverhältnis in bekannter Weise abhängigen physikalischen Eigenschaft ausgeführt werden. Für die quantitative Bestimmung des Kryptons und Xenons ist eine spektroskopische Methode ausgearbeitet worden.

Volumetrische Bestimmung.

Die Aufgabe, Edelgase volumetrisch zu bestimmen, ist wesentlich identisch mit der Aufgabe, sie rein darzustellen. Wir müssen daher auf das im vorigen Kapitel Gesagte verweisen und fügen nur einige mehr apparative Einzelheiten hinzu.

1. **Direkte Heliumbestimmung mittelst Holzkohle.** Diese Methode wird dann angewandt, wenn es sich nur um die Bestimmung des Heliums, z. B. in Erdgasen oder Mineralien, handelt. Die Erd- oder Quellgase werden, falls sie CO_2-reich sind, vorteilhaft an Ort und Stelle von diesem befreit. Dann bringt man das Gas mit einigen Gramm aktiver, mit flüssiger Luft

gekühlter Kohle in Berührung. Alle Gase, mit Ausnahme von Helium und Neon, werden praktisch vollständig gebunden; nur die Bindung des Wasserstoffs ist zwar weitgehend, jedoch bei kurzer Berührung kaum vollständig. Man bindet daher gewöhnlich den Wasserstoff noch vorher mit CuO. Dushman (Hochvakuumtechnik, Berlin 1926, S. 168) gibt aber an, daß es möglich sei, auch in einer Wasserstoffatmosphäre mittels Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft ein Vakuum von weniger als 10^{-7} mm zu erzeugen.

Apparaturen zur Heliumbestimmung in Naturgasen nach der Kohlemethode sind z. B. bei Cady und Mc Farland[163]), Rogers[164]), Bordas[199]), Mc Lennan[401]) und Chlopin und Lukaschuk[402]) beschrieben. Die Apparatur von Mc Lennan[401]) besteht im wesentlichen aus

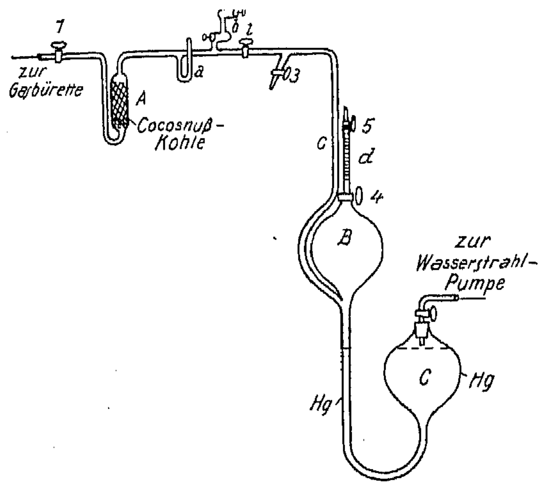


Fig. 19. Gerät für Heliumbestimmung nach Chlopin und Lukaschuk.

drei in flüssige Luft getauchten Röhren, deren erste leer ist und zur Kondensation der Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe dient, während die beiden andern mit Kokosnußkohle gefüllt sind. Zur Analyse werden etwa 8 l Naturgas verwandt. Chlopin und Lukaschuk[402]) haben eine einfachere Apparatur konstruiert mit nur einem Kohlerohr, die etwa 100 bis 200 ccm Gas braucht. Wie Fig. 19 zeigt, besteht sie nur aus einem Antropoffschen Apparat zum Heliumnachweis[347]), verbunden mit einem als Pumpe ausgebildeten Mc Leodschen Manometer.

Wenn man die Heliummenge nach der Sorption spektral schätzt, statt sie volumetrisch zu bestimmen, kann man nach Paneth und Peters[620]) mit einigen Kubikzentimetern natürlichen Gases auskommen.

In zahlreichen andern Untersuchungen ist die Kohle nur als letztes Reinigungsmittel für Helium, nach vorheriger chemischer Absorption, verwandt worden. Moureu[113]) benutzt in seinen zahlreichen Arbeiten über den Heliumgehalt natürlicher Gase die Kohle nur zur Zerlegung des auf chemischem Wege erzeugten Edelgasgemisches in einzelne Fraktionen (zuerst in He + Ne und Ar + Kr + X, dann auch zur Anreicherung des Kr und X im Argon, s. S. 140.

2. **Bestimmung der Edelgassumme durch chemische Absorption mehratomiger Gase.** Es handelt sich praktisch entweder um eine He- bzw. Ar-Bestimmung in Naturgasen, die nur Spuren anderer Edelgase enthalten, oder um eine Argon- (Rohargon-)bestimmung in der Luft bzw. in Gasprodukten atmosphärischen Ursprungs.

Die einfachste Methode besteht in der Absorption aller mehratomigen Gase mittels Calcium (s. S. 111—114). Apparate, die diesem Zweck dienen sollten, sind z. B. bei Hempel[403]) und bei Sieverts und Brandt[404, 404a]) beschrieben. Der Apparat von Hempel und Haschek[403]) ist auf die Absorption bei Weißglut berechnet; nach Sieverts und Brandt[404]) kann man aber, besonders wenn man dem Calcium von vornherein Ca_3N_2 beimischt, die Absorption schon bei 450° glatt durchführen (S. 113). Fig. 20 zeigt den Apparat von Sieverts und Brandt. Die Gase werden durch H_2 in das evakuierte Gefäß A eingeführt, das ein Stück käufliches Ca, evtl. mit Ca_3N_2-Beimengung, enthält. Man mißt am Manometer M den Druck vor und nach dem Erhitzen des Calciums auf 450°, wobei das Gefäß jedesmal in ein Wasserbad bekannter Temperatur getaucht wird.

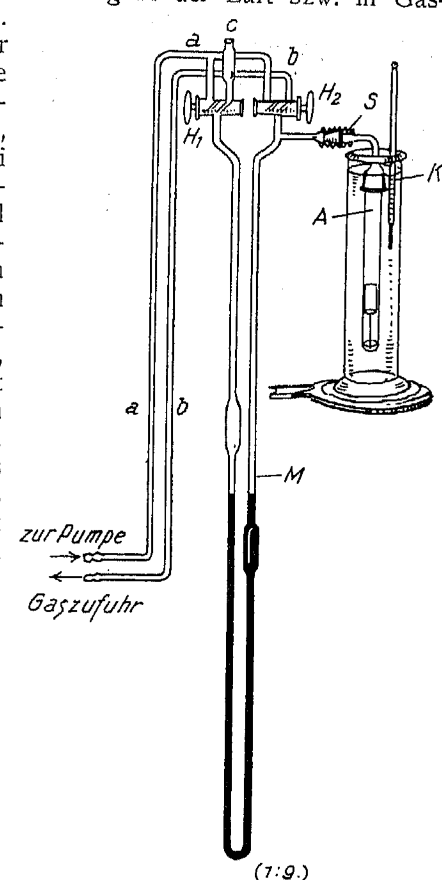


Fig. 20. Gerät zur Edelgasbestimmung nach Sieverts und Brandt.

Versuche mit diesem Apparat und mit absorbierenden Gemischen verschiedener Zusammensetzung siehe bei Ruff und Hartmann[372]). Der Apparat eignet sich in erster Reihe zur Argonbestimmung in Argon-Stickstoffgemischen.

In zahlreichen Arbeiten über den Edelgasgehalt natürlich vorkommender Gase wurden kompliziertere Apparate mit einer Reihe verschiedener Absorbentien beschrieben. Man sehe z. B. die Apparate von Moureu [erste Ausführung[406]) mit CaO-Mg; zweite Ausführung[113]) mit Ca (Fig. 21)], von Sieveking und Lautenschläger[123]), Czakó[151]), Henrich [mit CaO-Mg[405]) und mit Ca[124])]. Vielfach wurde auch die Funkenmethode (S. 110) angewandt.

Holst und Hamburger[321]) wandten die Absorption mehratomiger Gase durch elektrische Entladung im Kaliumdampf bei 200° zur Argonbestimmung in Argon-Stickstoffgemischen an. Loebe und Ledig[406a]) haben die letzte Methode mit der elektrolytischen Kaliumdiffusion durch Glas kombiniert: sie erzeugen die Entladung zwischen einer im Innern des Gasgefäßes befindlichen Glühelektrode und einer Kalisalpeterschmelze, in die das Gefäß taucht.

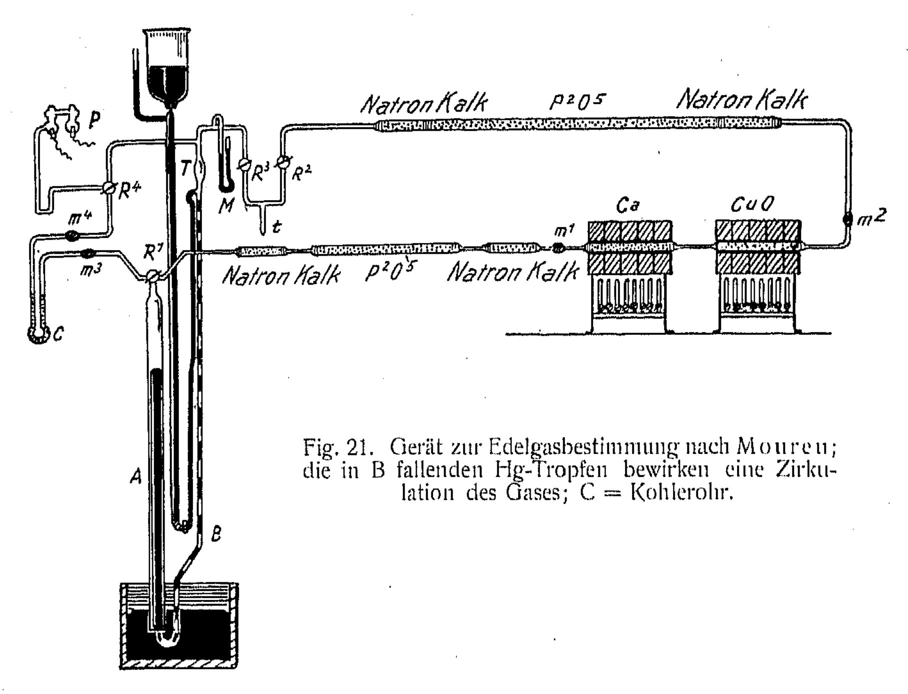


Fig. 21. Gerät zur Edelgasbestimmung nach Moureu; die in B fallenden Hg-Tropfen bewirken eine Zirkulation des Gases; C = Kohlerohr.

Zur volumetrischen Bestimmung der einzelnen Edelgase in einem Edelgasgemisch ist eine mühsame Fraktionierung erforderlich. Einfach ist nur die Trennung in eine leichte und eine schwere Fraktion, deren erste He + Ne, deren zweite Ar + Kr + X enthält (s. z. B. Moureu[113])).

Bestimmung des Edelgasgehalts ohne Trennung der Gasgemische.

1. Bestimmung aus additiv berechenbaren physikalischen Eigenschaften. Diese Methoden sind hauptsächlich in Anschluß an die technische Heliumgewinnung ausgearbeitet worden, um eine rasche Betriebskontrolle zu ermöglichen. Man sehe die zusammenfassenden Berichte von Moore[292]) für die Ver. Staaten und von McLennan[304]) für Canada.

a) Gasdichte. Die Genauigkeit, mit der die Zusammensetzung eines binären Gasgemisches aus seiner Dichte bestimmt werden kann, wächst mit dem Unterschied in den Dichten der beiden Bestandteile. Wenn es auf die Geschwindigkeit der Analyse ankommt, ist der Gebrauch von hydrostatischen Wagen am bequemsten, die den Auftrieb eines Hohlkörpers im untersuchten Gas messen. In Anwendung auf reine Edelgase sind solche Quarzdruckwagen beschrieben z. B. von Aston[1191]) und Taylor[1189]); man vergleiche auch die Wage von Stock und Ritter*).

Auf Helium-Stickstoffgemische wenden Edwards[407]) in den Ver. Staaten und Elworthy[408]), Lang[306]) und McLennan[409]) in Canada die Druckwage an; auf Argon-Stickstoffgemische Holst und Hamburger[321]).

*) A. Stock, G. Ritter, Z. phys. Chem. **119**, 333 (1926).

Dewar[312]), Claude[83]) und Watson[1187]) bestimmten die Zusammensetzung des aus der Luft dargestellten Helium-Neongemischs aus seiner Dichte (s. S. 12). Moles[87a]) benutzte Präzisionsdichtebestimmungen zur Berechnung der Zusammensetzung des sogen. „atmosphärischen Stickstoffs" (S. 14).

Meißner[440a]) prüfte die Neonfreiheit des Heliums durch Messung der Schallgeschwindigkeit; denn in einem Gemisch, das nur einatomige Gase enthält, ist die Schallgeschwindigkeit eine ausschließliche Funktion der Dichte.

Nach Moore[292]) wurde auf dem Linde-Versuchwerk in Fort Worth (S. 84) zur Prüfung des Heliumgehalts von Helium-Stickstoffgemischen ein „Viskosimeter" nach Edwards[407a]) verwendet. Dieser Apparat mißt die Dichte eines Gasgemischs durch Ermittelung der Ausflußgeschwindigkeit aus feinen Öffnungen (vgl. S. 344).

b) Wärmeleitfähigkeit. Murray[411]) in Canada hat den Heliumgehalt von Gemischen aus Helium mit Stickstoff, Sauerstoff und Luft mittels des sogen. Katharometers von Shakespear bestimmt, in dem die Abkühlungsgeschwindigkeit einer elektrisch geheizten Platinspirale gemessen wird. Dieser Apparat wird z. B. zur Analyse des Wasserstoffs in Luftschiffen viel benutzt*). In verschiedenen Ausführungen kann er zur Untersuchung von Gemischen mit viel (84—100 Proz.) oder wenig (0 bis 30 Proz.) Helium dienen. Eine Anwendung derselben Methode auf Helium-Stickstoffgemische in den Ver. Staaten findet sich bei Weaver und Mitarbeitern[412]). Nach Moore[292]) wurde sie auf dem Versuchswerk von Jefferies-Norton und auf dem neuen Linde-Werk in Fort Worth (s. S. 85) eingeführt.

c) Brechungsindex. Edwards[414]) in den Ver. Staaten und McLennan und Elworthy[413, 304]) in Canada bestimmen den Brechungsindex von Gemischen aus Helium und Stickstoff bzw. Methan, um ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Edwards gebrauchte ein Rayleigh-Zeißsches, McLennan und Elworthy ein Jaminsches Interferometer. Skaupy und Bobek[356]) wenden dieselbe Methode auf Helium-Argongemische an und erreichen eine Genauigkeit von 0,5 Proz. Bei Argon-Stickstoffgemischen kann diese Methode wegen der Ähnlichkeit der Brechungsindizes keine genauen Resultate geben (s. Hamburger und Filippo[410])).

d) Elektrische Eigenschaften. Viele charakteristische elektrische Eigenschaften der Edelgase werden schon durch die geringste Verunreinigung stark beeinflußt. Bouty[1107—1115]) versuchte, für die dielektrische Kohäsion von Gemischen aus Neon mit CO_2, Luft und Acetylen Formeln aufzustellen, die eine quantitative Analyse solcher Gemische ermöglicht hätte. Die Schwierigkeit besteht darin, daß die dielektrische Kohäsion keine lineare Funktion der Zusammensetzung ist; für jedes Gemisch hat die Funktion eine individuelle Form.

e) Dampfdruck. Da der Dampfdruck eines Gemischs keine einfache additive Eigenschaft ist, so kann er zur Bestimmung der Zusammensetzung erst dienen, wenn die Dampfdruck-Zusammensetzungskurve vorher empirisch bestimmt worden ist. Hamburger und Filippo[410]) wenden diese

*) Vgl. M. Moeller, Wiss. Veröff. aus dem Siemens-Konzern **1**, 147 (1920).

Methode auf Argon-Stickstoffgemische an (vgl. Holst und Hamburger[321])).

2. **Quantitative spektroskopische Bestimmung der Edelgase in Gasgemischen.** Diese Methode von Moureu und Lepape[415, 416, 113, 417]) ist vorläufig nur auf Gemische von Krypton und Xenon mit viel Argon anwendbar. Das Edelgasgemisch wird zuerst mittels in flüssiger Luft gekühlter Kohle in He + Ne und Ar + Kr + X zerlegt. In der zweiten Fraktion ist, soweit es sich um Naturgase aus Quellen usw. handelt, höchstens die gelbe Kryptonlinie bei sehr geringen Drucken schwach sichtbar (S. 134). Zur Anreicherung werden 4 ccm davon bei — 23° (siedendes CH_3Cl) und ganz bestimmtem Druck (60 mm) stets an ein und derselben Menge (0,25 g) Kohle bestimmter Herstellungsart adsorbiert, und der nichtadsorbierte Teil abgepumpt, bis der Druck auf 2 mm sinkt. Die Kohle wird nun auf 400° erhitzt. Das dabei freigemachte Gas enthält etwa 90 Proz. der ursprünglichen Krypton- und 10 Proz. der gesamten Gasmenge; die Krypton- und Xenonlinien sind darin gut sichtbar. Es wird nun die Intensität der Linien 5871 (D_4-Linie des Kr) und 4671 (blaue X-Linie) mit der Intensität der naheliegenden Ar-Linien 5912, 5860 und 4702,5 verglichen. Die Intensität der Ar-Linien ist bei den gewählten Bedingungen praktisch druckunabhängig, dagegen steigt die Intensität der Kr- und X-Linien etwa linear mit dem Druck. Man bestimmt den Druck, bei dem die Intensität der Kr- bzw. X-Linien derjenigen der Ar-Vergleichslinien gleich ist. Um daraus auf den Kr- und X-Gehalt schließen zu können, wird der Apparat mit Ar-Kr- und Ar-X-Gemischen bekannter Zusammensetzung geeicht. Diese Gemische wurden zuerst[415, 416, 113]) durch Verdünnung des atmosphärischen „Rohargons" mit bekannten Mengen reinen Argons, dann[417]) durch Vermischen von reinem Ar mit reinem Kr und X dargestellt. Zur Anwendung wird das „Titriergemisch" auf genau dieselbe Weise mit Kohle vorbehandelt wie das zu untersuchende Gas. Zuerst konnten die Kr und X-Gehalte nur relativ zum Gehalt dieser Gase im atmosphärischen Argon gemessen werden; nach [417]) wurde eine absolute Bestimmung ermöglicht. Die Analysengenauigkeit beträgt etwa 10 Proz. bei der Krypton- und 20 Proz. bei der Xenonbestimmung. Die Methode kann direkt auf Gemische mit 0,05 bis 0,45 Proz. Kr und 0,02—0,08 Proz. X (im Argon) angewandt werden.

Tabelle 62 zeigt die Ergebnisse der absoluten Eichung des Apparats.

Tabelle 62.

Drucke, bei denen die Intensitäten der charakteristischen Kr- bzw. X-Linien gleich denjenigen der Ar-Vergleichslinien werden. (⊔-förmiges Entladungsrohr, 5 ccm Inhalt, Kapillare 60 mm lang, 1,2 mm Durchmesser, in Längsrichtung beobachtet; direkte Entladung eines großen Funkeninduktors mit 1,8 Amp. Wechselstrom gespeist.)

Kr-Gehalt in Kr+Ar Vol.-Proz.	λ 5871 (Kr) = λ 5860,5 (Ar) mm	λ 5871 (Kr) = λ 5912,3 (Ar) mm	X-Gehalt in X+Ar Vol.-Proz.	λ 4671 (X) = λ 4702,5 (Ar) mm
0,046	12,5	—	0,020	12,7
0,098	4,8	11,5	0,041	5,6
0,118	4,3	10	0,059	2,7
0,15	2,9	7,4	0,078	1,9
0,20	2,3	6,0		
0,32	1,5	3,7		
0,43	1,4	3,0		

Mit diesen Zahlen lassen sich Kurven konstruieren, die zur Bestimmung des Kr und X in Gemischen unbekannter Zusammensetzung dienen können. Wenn der Kr- und X-Gehalt außerhab der angegebenen Grenzen liegt, muß das Gasgemisch mit reinem Argon verdünnt oder mit Hilfe von Kohle an Kr und X angereichert werden.

III. Reinheitsprüfung der Edelgase.

Die Methoden zur Reinheitsprüfung schließen sich an diejenigen des Nachweises und der Darstellung an.

a) Chemische Reinheitsprüfung. Es wird bestimmt, ob die Dichte oder eine andere leicht bestimmbare physikalische Eigenschaft des Gases sich bei weiterer chemischer Behandlung ändert. In den meisten früheren Arbeiten wurde die Volumabnahme beim „Funken" mit O_2 über Lauge benutzt. Die Empfindlichkeit dieser Kontrolle ist wohl (s. S. 111) bei N_2-Beimengung nicht sehr hoch; nach Lang[306]) ist bei geringen H_2-Beimengungen die Explosion mit O_2 eine bessere Kontrolle als das Überleiten über glühendes CuO. Born[1377]) untersuchte die Reinheit des Argons, indem er es Entladungen im Alkalidampf (S. 117) unterwarf und den Dampfdruck des verflüssigten Gases vor und nach dieser Behandlung bestimmte. Es ist fraglich, ob man einfach die Volumabnahme des Gases bei einer solchen Behandlung als Kriterium der Reinheit benutzen darf, da dabei das sogen. „clean up" (S. 286) eintreten kann; vgl. aber Holst und Hamburger[321]), S. 520.

b) Man kann auch die chemische Reinheitsprüfung durch empfindliche Reagenzien auf einzelne in Betracht kommende Verunreinigungen ausführen; siehe besonders Heyne[418, 419]).

c) Spektrale Reinheitsprüfung. Aus den Zahlen der Tabelle 61 folgt, daß die spektrale Reinheitsprüfung für verschiedene Edelgase stark verschiedene Empfindlichkeit besitzt. Beim Helium ist sie äußerst empfindlich; ebenso wird es wohl beim Neon sein, und zwar für alle Beimengungen, außer Helium. Spuren He und Ne sind im Argon schwer spektral zu erkennen, ebenso Spuren He, Ne und Ar im Krypton usw. Für Kr und X kann allgemein die spektrale Reinheitsprüfung kaum als genügend empfindlich angesehen werden; vgl. Moureu und Lepape[417]).

d) Reinheitsprüfung durch Dichtemessung. Für He, Ne, Ar sind die Dichten der reinen Gase genau genug bekannt, um eine empfindliche Reinheitsprüfung durch bloße Dichtebestimmung zu ermöglichen. Sie erfolgt am einfachsten mit einer Druckwage, etwa nach Aston[1191]) oder Taylor[1189]). Die Dichtemessung ist auch geeignet, den Grad der Reinigung bei der Fraktionierung von Gasgemischen zu verfolgen, und wurde zu diesem Zweck z. B. von Ramsay und seinen Mitarbeitern benutzt (vgl. etwa[60])).

e) Reinheitsprüfung durch Verflüssigung. Der Druck eines reinen Gases muß während der fortschreitenden Verflüssigung konstant bleiben. Eine Anwendung dieser Kontrolle zur Reinheitsprüfung des Neons findet man bei Crommelin[1358]).

f) Reinheitsprüfung durch Bestimmung der Schallgeschwindigkeit siehe Meißner[440a]).

g) Reinheitsprüfung durch Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit. Murray[411]) wendet den „H_2-Reinheitsprüfer", eine Form des sogen. Shakespearschen Katharometers, zur Bestimmung geringer N_2-Gehalte im Helium an (s. S. 139).

h) Reinheitsprüfung durch Bestimmung elektrischer Eigenschaften. Die charakteristischen elektrischen Eigenschaften der Edelgase werden durch die Anwesenheit geringster Mengen anderer, besonders elektronegativer Gase (wie z. B. O_2) weitgehend geändert. Bouty[1107—1115]) untersuchte besonders die sogen. dielektrische Kohäsion. Er fand, daß die Minimalspannung, bei der ein Gas zu leiten anfängt (y) (vgl. S. 331), in einem weiten Druckbereich durch eine Gleichung von der Form $y = a + bp$ dargestellt werden kann, wo p den Druck bedeutet und a und b zwei für das Gas charakteristische Konstanten sind; b ist der abs. Temperatur umgekehrt proportional. Die Konstante b nennt Bouty „dielektrische Kohäsion". Diese ist für die Edelgase außerordentlich klein (bei 17° C 5,6 für Ne, 18,3 für He, 38 für Ar, 354 für Hg, 435 für Luft). Die geringsten Beimengungen von Luft, Kohlensäure usw. lassen sich durch starke Vergrößerung der dielektrischen Kohäsion erkennen. 0,01 Proz. solcher Beimengung können im He gleich erkannt werden; bei sorgfältigen Versuchen müssen sich noch 0,003 Proz. feststellen lassen. Für quantitative Bestimmung der Beimengungen schlägt Bouty eine Reihe von Formeln vor, welche für jede Beimengungsart individuelle Konstanten enthalten; z. B. gilt für Gemische von CO_2 (mit der Kohäsion 418) mit einer Ne-Probe von der Kohäsion 6,8 die Formel:

$$y = 4{,}18\,n + 0{,}068\,(100 - n) + 0{,}16\,\frac{n\,(100 - n)}{n + 0{,}6},$$

wo y die Minimalspannung und n den Prozentgehalt an CO_2 bedeutet.

Eine andere äußerst empfindliche Methode gibt Pirani[420]) an. Sie besteht in der Messung des Stromes, der bei bestimmter Aufladung von einer im untersuchten Gas befindlichen Spitze abfließt. Den ersten Anstoß zur Entladung geben die im Gas vorhandenen positiven Ionen. Diese erzeugen bei der Potentialanlegung Elektronen. Damit diese „primären" Elektronen selbst weiter ionisierend wirken können, dürfen sie nicht durch unelastische Zusammenstöße mit Molekeln von elektronegativen Gasen vor der Erreichung der notwendigen Geschwindigkeit gebremst werden. Das Optimum der Entladung wird also dann eintreten, wenn 1. genügend starke Bildung von Elektronen durch Ionenstoß stattfindet und 2. keine starke Bremsung der primären Elektronen durch elektronegative Molekeln vorkommt. Die erste Bedingung ist in ganz reinem Stickstoff und Edelgasen nicht erfüllt, da ihre Ionen nur sehr geringe Ionisierungsfähigkeit besitzen; die zweite Bedingung ist im Gegenteil nur in N_2 und Edelgasen und nicht in Anwesenheit von O_2 und ähnlichen Gasen erfüllt. Es muß also ein Entladungsmaximum bei sehr geringer Verunreinigung des N_2 bzw. der Edelgase durch O_2 oder andere negative Gase auftreten. Mit Hilfe dieser Methode können noch $5 \cdot 10^{-5}$ Proz. Sauerstoff im Stickstoff erkannt werden; in Anwendung auf Edelgase müßte die Empfindlichkeit noch höher sein.

IV. Nachweis und Bestimmung der Emanationen.

Der Nachweis und die quantitative Bestimmung der Emanation erfolgt nach speziellen radioaktiven Methoden, auf die wir hier nicht näher eingehen können. Wir verweisen in dieser Hinsicht auf die Bücher von Meyer und v. Schweidler[G]) (S. 233), Henrich[H]) und Geiger und Makower[421]) sowie auf die neueren Arbeiten von Ludewig und Lorenser[422a, b]) und Becker[422, 422c]).

Nachweis.

Der Nachweis gründet sich auf die Tatsache, daß die Emanationen die einzigen radioaktiven Gase sind. Eine Aktivität, die sich abpumpen oder im Luftstrom mitführen, kondensieren und wiederverdampfen läßt, muß einer der drei Emanationen angehören. Die Identifizierung der einzelnen Emanationen erfolgt durch Aufnahme der Abklingungskurve der Emanation selbst oder ihrer Zerfallsprodukte. Diese Bestimmungen werden gewöhnlich nach der Ionisationsmethode ausgeführt.

Quantitative Bestimmung der Ra-Emanation.

1. **γ-Strahlenmethode.** Große Mengen Emanation mißt man, indem man sie in kleine Glasröhrchen einschließt, die Einstellung des Gleichgewichtes mit dem kurzlebigen Niederschlag abwartet, was etwa 3 Stunden erfordert, und dann die γ-Strahlung des entstandenen RaC mißt.

2. **α-Strahlenmethode.** Für die Messung kleinerer Emanationsmengen, also z. B. für die Bestimmung der Em-Konzentration in natürlichen Gasen und Gewässern, verwendet man die α-Strahlenmethode. Die Emanation wird dabei unmittelbar in die Ionisationskammer des Elektrometers gebracht. Man mißt den durch die Strahlung der RaEm und ihrer Produkte entstandenen Ionisationsstrom. Um aus diesem Strom auf die Em-Menge zu schließen, kann man zwei Wege einschlagen:

a) Man kann durch Anbringung von Korrekturen auf den Zerfall der Emanation zwischen der Entnahme der Probe und der Messung, auf die Bildung von α-strahlenden Produkten RaA und RaC, auf die Verteilung des Gases zwischen der Ionisationskammer und den übrigen Teilen des Apparates usw. den der ursprünglichen Em-Menge entsprechenden Stromanteil in absoluten Einheiten berechnen. Man nennt die Menge Radiumemanation, die, bei vollständiger Ausnutzung ihrer Strahlung, einen Ionisationsstrom von 0,001 el. st. Einh. zu unterhalten vermag, „1 Macheeinheit". Diese Einheit wird gewöhnlich als Konzentrationseinheit gebraucht; man spricht von der Konzentration von einer Macheeinheit, wenn der Ionisationsstrom 0,001 el. st. Einh. pro Liter des untersuchten Gases bzw. Flüssigkeit beträgt.

Von den zahlreichen Apparaten, die zur Bestimmung der Em-Konzentration in Quellen, Emanatorien usw. nach diesen Methoden vorgeschlagen worden sind, erwähnen wir als Beispiele das Fontaktoskop von Engler und Sieveking, das Fontaktometer von Mache und St. Meyer (Literatur s. Meyer und v. Schweidler[G]), S. 243) und das Emanometer von A. Becker[422, 422c]).

Um die in Macheeinheiten gemachten Angaben auf absolute Konzentrationseinheiten umrechnen zu können, muß der von einer bekannten Emanationsmenge hervorgerufene Ionisationsstrom gemessen sein. Als „bekannt" gilt die mit einer bekannten Radium- oder Uranmenge im Gleichgewicht stehende Emanationsmenge. Man nennt die einem Gramm Ra im Gleichgewicht entsprechende Em-Menge 1 Curie. Nach S. 180 ist 1 Curie gleich etwa 0,6 cmm. Es handelt sich also um die Festlegung des Wertes von 1 Curie (oder von 1 Curie/Liter) in Macheeinheiten. Nach Flamm und Mache gilt

$$1 \text{ Curie} = 2{,}75 \cdot 10^9 \text{ Macheeinheiten},$$

also eine Macheeinheit $= 3{,}6 \cdot 10^{-10}$ Curie/Liter.

Nach dem Beschluß eines 1923 in Freiburg tagenden Kongresses wendet man als absolute Em-Konzentrationseinheit neuerdings

$$1 \text{ Eman} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ Curie/Liter} = 3{,}6 \text{ Macheeinheiten}$$

an.

b) Der Nachteil der obigen „absoluten" Methode besteht in der Schwierigkeit, wirklich alle notwendigen Korrekturen anzubringen. Eine unerläßliche Bedingung, die in der vollständigen Ausnutzung der α-Strahlung besteht, ist in den praktisch verwendeten Apparaturen nicht immer erfüllt. Daher sind die meisten älteren Angaben über den Em-Gehalt von Quellen und Erdgasen zur genauen Umrechnung auf absolute Konzentrationseinheiten ungeeignet.

Alle diese Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man die absolute Messung durch eine relative ersetzt, wobei der Ionisationsstrom, der von der untersuchten Substanz geliefert wird, mit dem von einem Vergleichspräparat bekannter Konzentration, unter genau denselben Bedingungen in demselben Apparat gelieferten Strom verglichen wird. Dabei fallen alle Korrekturen fort. Als Vergleichspräparat dient eine sehr verdünnte U- oder Ra-Salzlösung. Man hat früher (s. z. B. Meyer und v. Schweidler[G]), S. 241) die Konstanz dieser Vergleichpräparate angezweifelt. Nach neueren Versuchen von Ludewig und Lorenser[422a, b]) und Becker[422c]) verändern sie sich aber in 2 Jahren um nicht mehr als 2 Proz., können also auch zu Präzisionsbestimmungen gebraucht werden. Die Phys.-Techn. Reichsanstalt liefert, dem Ersuchen des Freiburger Kongresses entsprechend, die notwendigen Normallösungen.

Den Gang einer genauen Em-Messung mit Hilfe solcher Normallösungen in dem schon früher erwähnten Beckerschen Emanometer beschreibt ausführlich Becker[422c]).

Bestimmung der Th- und Ac-Emanation.

Die ThEm- und AcEm-Mengen können infolge ihrer Kurzlebigkeit nur relativ, durch Vergleich mit einem Eichpräparat, nach der sogen. „Strömungsmethode" bestimmt werden. Als Vergleichspräparat dient ein sehr altes Thoriumpräparat bzw. ein Uranerz, in dem die Relation U:Ra:Ac sicher als „normal" angesehen werden darf; die RaEm wird aus dem letzteren vor der Messung möglichst weitgehend entfernt.

---

5. Anwendungen der Edelgase.

I. Anwendung der Edelgase zur Erzeugung tiefer Temperaturen.

Geschichtliches über die Verflüssigung der Edelgase.

Argon, Krypton, Xenon, Neon. Argon konnte von Olszewski[423]) sofort nach seiner Entdeckung verflüssigt werden; sein Siedepunkt liegt zwischen denen des Sauerstoffs und des Stickstoffs. Die Verflüssigung des Kryptons und Xenons erfolgt leicht unter gewöhnlichem Druck in Bädern aus flüssiger Luft. Für Neon fanden Ramsay und Travers[60]) zuerst, daß es bei —205° auch unter 100 Atm. Druck noch gasförmig bleibt. In Bädern aus flüssigem Wasserstoff (—253°) wird Neon dagegen fest; das Existenzgebiet des flüssigen Neons ist sehr beschränkt (—228,7 bis —248,7°), was eine gewisse Schwierigkeit bei seiner Verwendung bedingt (S. 148).

Helium. Olszewski[424]), Dewar[425, 426]) sowie Travers, Senter und Jaquerod[427]) bemühten sich als erste um die Verflüssigung des Heliums. Das Ergebnis war negativ, trotzdem eine Temperatur von etwa 10° abs. erreicht wurde. Dewar[425]) meinte zuerst, flüssiges Helium durch bloße Abkühlung mit flüss. Wasserstoff unter Druck gewonnen zu haben, erkannte aber dann seinen Irrtum (s. z. B. [426])). Zehn Jahre später wiederholte Olszewski[428]) die Versuche, wobei er Helium bei 15° abs. von 180 Atm. auf 1 Atm. expandieren ließ; es zeigte sich aber keine Spur von Tropfen- oder Nebelbildung. Kamerlingh-Onnes[429]) glaubte zuerst, festes Helium erhalten zu haben— es zeigte sich aber, daß das Gas noch Wasserstoff enthielt. Beim zweiten Anlauf — am 10. Juli 1908 — gelang es schließlich Kamerlingh-Onnes[430]) die Heliumverflüssigung einwandfrei durchzuführen. 200 Liter Helium wurden 3 Stunden lang in einem geschlossenen Kreislauf durch ein auf 15° abs. abgekühltes Rohr geführt, in dem es von 100 Atm. auf 1 Atm. expandiert wurde.

Die Heliumverflüssigung wurde seitdem im Leydener Laboratorium zu einem kontinuierlichen Betrieb ausgearbeitet, wodurch zahlreiche Untersuchungen im Temperaturgebiet 1—5° abs. ermöglicht wurden (vgl. etwa [431])). Erst 1923 wurde flüssiges Helium an einer andern Stelle — im Kältelaboratorium von McLennan zu Toronto (Kanada) — gewonnen. Die Anlage ist bei McLennan und Shrum[436, 437]) und McLennan[438]) beschrieben. Im Jahre 1925 wurde eine Heliumverflüssigungsanlage in der Phys.-Techn. Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg in Gang gesetzt; sie ist von Meißner[439, 440]) ausführlich beschrieben worden.

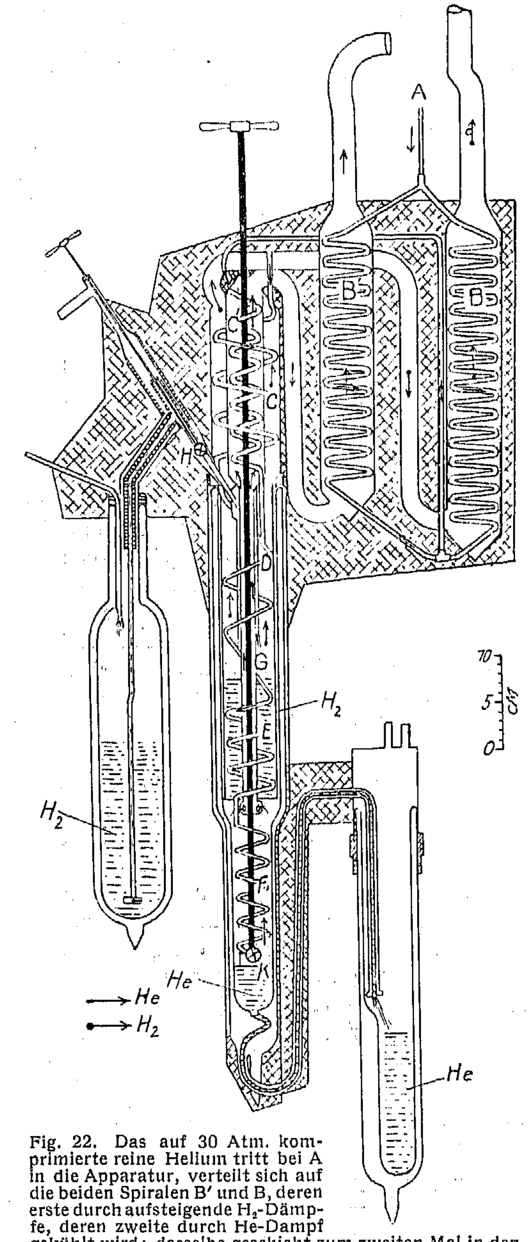


Fig. 22. Das auf 30 Atm. komprimierte reine Helium tritt bei A in die Apparatur, verteilt sich auf die beiden Spiralen B′ und B, deren erste durch aufsteigende H_2-Dämpfe, deren zweite durch He-Dampf gekühlt wird; dasselbe geschieht zum zweiten Mal in den Spiralen C′ und C. Nach der Wiedervereinigung der Gesamtheliummenge in D wird sie in E mit flüssigem Wasserstoff gekühlt und bei K entspannt. Es bildet sich flüssiges Helium, das abgehebert wird. Der Weg des in K verdampfenden bzw. unverflüssigt gebliebenen Heliums ist durch die Pfeile ⟶ angedeutet; nach dem Austritt aus der Apparatur kehrt Helium in den Kompressor zurück. Der flüssige Wasserstoff wird aus dem linken Dewargefäß mit Hilfe des Ventils H in den Verflüssiger hineingelassen. Er verdampft in E und nimmt dann den durch Pfeile •⟶ bezeichneten Weg.

Verflüssigung von Helium.

Die Leydener Methode ist seit 1908 nicht wesentlich verändert worden. Die alte, in [430]) beschriebene Anlage wird bis jetzt als Reserveanlage benutzt; eine neue, verbesserte, wurde 1922 errichtet; sie ist in [431]) ausführlich beschrieben. Eine Schilderung des gesamten Verfahrens findet man bei Crommelin[433]). Die Verflüssigung erfolgt in Stufen, nach dem Kaskadenprinzip von Pictet, die Gase werden in geschlossenen „Zyklen" geführt, sie passieren einen Kompressor, gelangen in die Verflüssigungsanlage, dann in die Kryostaten, verdampfen dort unter verminderten Druck und werden wieder in die Kompressoren angesaugt. Es sind folgende Zyklen in Betrieb:

a) Methylchlorid (kritische Temp. $t_k = 143^0$ C, Norm. Siedepunkt Kp = $-24{,}09^0$ C, Tripelpunkt $t_{tr} = -103{,}9^0$ C). Bei Zimmertemperatur und 4 Atm. Druck verflüssigt es sich und siedet im Kryostaten unter 10 bis 15 mm, wobei eine Temperatur von -85 bis -90^0 erreicht wird.

b) Äthylen ($t_k = 9{,}5^0$C, Kp = $-103{,}72^0$ C, $t_{tr} = 169^0$ C) auf -85^0 vorgekühlt und unter 4—5 Atm. verflüssigt. Siedet unter 20 mm Druck, wobei -150^0 erreicht werden.

c) Sauerstoff ($t_k = 118{,}82^0$ C, Kp = $-182{,}95^0$ C, $t_{tr} = -218{,}4^0$ C) wird auf -150^0 vorgekühlt, bei 20 Atm. verflüssigt, unter 1 Atm. verdampft; erreichte Temperatur -183^0.

Hier wird eine offene Anlage zur Darstellung von flüssiger Luft eingeschaltet; die Gewinnung erfolgt durch Kompression auf 15 Atm. und Abkühlen in flüssigem Sauerstoff, also ohne Anwendung des Lindeschen Prinzips.

d) Wasserstoff ($t_k = -239{,}91^0$ C, Kp = $-252{,}76^0$ C, $t_{tr} = -259{,}14^0$ C). Auf -183^0 vorgekühlt, auf 150—200 Atm. komprimiert und dann entspannt; bei -183^0 ist der Joule-Thomson-Effekt im Wasserstoff bereits positiv. Flüssiger Wasserstoff siedet dann im Kryostaten bei -253^0.

e) Helium. Das Helium wird auf 30 Atm. komprimiert, im kalten Wasserstoffdampf nach dem Gegenstromprinzip auf -253^0 vorgekühlt und dann entspannt. Dieser Vorgang wird mehrmals in geschlossenem Kreislauf wiederholt, bis sich erste Heliumtropfen zeigen. Der Joule-Thomson-Effekt hat beim Helium bei gewöhnlicher Temperatur den „umgekehrten" Charakter. Nach van der Waals erfolgt der Vorzeichenwechsel des Joule-Thomson-Effekts bei einer Temperatur, die doppelt so hoch ist als diejenige, bei der die Kompressibilität ihr Vorzeichen ändert. Die letzte Temperatur („Boyle-Punkt") beträgt beim Helium, nach S. 390, 23^0 abs.; es müßte also der Joule-Thomson-Umkehrpunkt oberhalb 40^0 abs. liegen. Nach Perry[1834]) folgt aus der Zustandsgleichung von Keyes (S. 399), daß der Umkehrpunkt bei 1 Atm. Druck sogar bei ca. 70^0 abs. liegt; er fällt aber mit steigendem Druck.

Der Heliumverflüssiger von Leyden ist in Fig. 22 abgebildet.

Die Heliumverflüssigungsanlage von Toronto[436, 437, 438]) ist nach den Angaben von Kamerlingh-Onnes gebaut worden und unterscheidet sich nicht wesentlich von der in Leyden. Die ersten 3 Zyklen fallen hier und ebenso in der Anlage der Phys.-Techn. Reichsanstalt[439, 440]) weg; man fängt die Arbeit gleich mit dem Wasserstoffzyklus an, der mit flüssiger Luft betrieben wird.

Anwendung des flüssigen Heliums und Neons zur Erzeugung tiefer Temperaturen.

Die bequemste Methode zur Erzeugung einer konstanten Temperatur besteht in der Anwendung eines flüssigen Bades, welches unter einem passenden Druck siedet. Da die Anwendung zu hoher Drucke experimentelle Schwierigkeiten bedingt, so gestattet eine jede Flüssigkeit, im wesentlichen das Gebiet zwischen ihrem Schmelzpunkt und ihrem normalen Siedepunkt zu beherrschen. Die oben erwähnten fünf Zyklen des Leydener Laboratoriums ermöglichen daher die Arbeit in folgenden Temperaturgrenzen:

CH_3Cl -24^0 bis -103^0,
C_2H_4 -104^0 bis -169^0,
O_2 -183^0 bis -218^0,
H_2 -253^0 bis -259^0,
He -269^0 bis -272^0.

Es fehlen also zunächst Bäder für die Gebiete -169 bis -183^0, -218 bis -253^0 und -259 bis -269^0. Das erste Gebiet wird bequem durch Methan ausgefüllt (Kp = $-161{,}37^0$, $t_{tr} = -183{,}15^0$). Für die Ausfüllung des zweiten kommt nur Neon in Frage, als einziges Gas, dessen Siedepunkt (-246^0) zwischen dem Schmelzpunkt des Sauerstoffs (-218^0)

und dem Siedepunkt des Wasserstoffs (-259^0) liegt. Leider ist das Neon schon bei $-248,7^0$ fest, so daß ein Neonbad nur im engen Bereich von ca. 3^0 (-246 bis $-248,7^0$) Verwendung finden kann. Nichtsdestoweniger wurde in Leyden[432]) ein besonderer Neonzyklus eingeführt. Nach der Reihenfolge der kritischen Punkte sollte es sich zwischen dem Sauerstoff und Wasserstoff einschieben; wie Kamerlingh-Onnes bemerkt, wäre es zweckmäßig, Neon nach dem Lindeschen Prinzip zu verflüssigen (der Joule-Thomson-Effekt ist bei Neon schon dicht unter 0^0 positiv), um es dann zur Vorkühlung des Wasserstoffs zu verwenden. Solange aber Neon (besonders reines Neon) ein seltenes Gas bleibt, muß Wert darauf gelegt werden, daß alles vorhandene Gas in Flüssigkeit übergeführt wird, was beim Linde-Verfahren nicht erreicht werden kann. Daher wird in Leyden der Neonzyklus nach dem Wasserstoffzyklus eingeschoben: d. h. das Neon wird einfach bei Atmosphärendruck durch Abkühlen an einer innen von kaltem Wasserstoff durchflossenen Spirale kondensiert. Dabei tritt die Schwierigkeit auf, daß Neon bei -253^0 schon fest ist; die Temperatur des Wasserstoffdampfes muß daher so reguliert werden, daß das Neon an der Kühlschlange schmilzt und in den Kryostaten abfließt.

Wie erwähnt, füllt Neon nur einen kleinen Teil der Lücke zwischen dem Sauerstoff und Wasserstoff aus. Man könnte daran denken, Wasserstoff oder Neon unter höheren Drucken zu verwenden; auf diese Weise könnte man theoretisch mit Wasserstoff bis -240^0 (t_k des $H_2 = -239,91^0$), mit Neon bis $-228,5^0$ (t_k des $Ne = -228,71^0$) kommen; man müßte aber Drucke bis 13 Atm. beim H_2 und 27 Atm. beim Ne anwenden; außerdem bliebe das Gebiet $-228,5$ bis $-218,5$ doch unausgefüllt.

Kamerlingh-Onnes hat daher zur Ausfüllung des gesamten Gebietes zwischen -253^0 und -218^0 einen Wasserstoffdampfkryostaten konstruiert, dessen Temperatur allerdings schwieriger regulierbar ist als diejenige flüssiger Bäder.

Die dritte Lücke liegt zwischen -259 bis -269^0. Auch hier ist keine Flüssigkeit existenzfähig, denn der kritische Punkt des Heliums ($-267,84^0$) liegt kaum 1^0 oberhalb seines Siedepunktes ($-268,83^0$). Die einzige Möglichkeit, dieses Gebiet auszufüllen, ist die Herstellung eines Heliumdampfkryostaten. Ein solcher ist auch von Kamerlingh-Onnes und Tuyn[436]) für die Messung der Supraleitfähigkeit gebaut worden.

Auf die zahlreichen Arbeiten, die in Leyden und neuerdings auch in Charlottenburg mit Hilfe von flüssigem Helium ausgeführt worden sind, kann hier nicht näher eingegangen werden; man siehe darüber z. B. die „Communications" des Leydener Laboratoriums sowie Meißner[440]); in erster Linie ist an die Arbeiten über die sog. Supraleitfähigkeit der Metalle zu erinnern.

Tiefste mit flüssigem Helium erreichbare Temperatur.

Die tiefste, durch Absieden des Heliums unter vermindertem Druck bis jetzt erreichte Temperatur liegt bei ca. $0,9^0$ abs. Kamerlingh-Onnes hat in einem Vortrag vor der Faraday-Society[434]) die Versuche, das flüssige Helium möglichst stark abzukühlen, ausführlich beschrieben. Es galt, den Druck über dem verdampfenden Helium möglichst zu reduzieren. Dazu mußten a) Vakuumpumpen von besonders großer

Leistungsfähigkeit angewandt werden und b) der Reibungswiderstand auf dem Wege zur Pumpe möglichst vermindert werden. Bei dem ersten Versuch (1908) gelang es, den Druck auf 1 cm Hg-Säule zu erniedrigen; das Helium blieb flüssig. Beim zweiten Versuch (1909) kam man auf 2 mm Druck hinunter; die Oberfläche der Flüssigkeit stand nicht mehr senkrecht zur Glaswand, sondern ließ merkliche Benetzung erkennen; ihre Beweglichkeit war aber unvermindert; und im nächsten Jahre zeigte ein Versuch, daß Helium auch bei 0,2 mm Druck flüssig bleibt. Schließlich wurde 1919—1921 ein neuer Versuch unternommen. Mit Hilfe einer Batterie von 12 Quecksilberdampfstrahlpumpen nach Langmuir, unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln (besonderer Wärmeschutz des verdampfenden Heliums, möglichst weite, stark gekühlte Pumpleitung) gelang es schließlich, den Druck auf ca. 0,02 mm zu erniedrigen. Es liegt keine Hoffnung vor, durch weitere Verbesserung dieser Methode bedeutend tiefere Drucke zu erreichen.

Welche Temperaturen entsprechen den oben angeführten Dampfdrucken? Diese Frage ist nicht genau zu beantworten, da selbst Heliumgasthermometer bei so tiefen Temperaturen versagen. Die einzige Möglichkeit der Temperaturschätzung beruht auf der Extrapolation der Dampfdruckkurve. Durch Vergleich der Heliumdampfkurve im „bekannten" Temperaturbereich mit den Dampfdruckkurven des Hg, Ne, Ar und H_2 schloß Kamerlingh-Onnes, daß es gestattet ist, die Kurve, die den „reduzierten" Dampfdruck $\frac{p}{p_k}$ als Funktion der reziproken „reduzierten" Temperatur $\frac{T_k}{T}$ darstellt, hinter dem bekannten Gebiet geradlinig zu extrapolieren; er erhielt auf diese Weise folgende Temperaturwerte:

0,1 mm	Dampfdruck	des	He	1^0	abs.
0,05 „	„	„	„	$0{,}89^0$	„
0,02 „	„	„	„	$0{,}82^0$	„
0,01 „	„	„	„	$0{,}79^0$	„
0,002 „	„	„	„	$0{,}74^0$	„
0,001 „	„	„	„	$0{,}71^0$	„

Die bei den oben beschriebenen Versuchen erreichten Temperaturen bestimmen sich nach dieser Tabelle zu $1{,}15^0$ abs. (1910) und $0{,}82^0$ abs. (1921). Vorsichtshalber nimmt Kamerlingh-Onnes an, daß die tiefste bis jetzt erreichte Temperatur ein Weniges unter $0{,}9^0$ abs. liegt. Aus derselben Tabelle ist ersichtlich, daß man bei weiterer Druckerniedrigung kaum hoffen kann, sich dem absoluten Nullpunkt um noch mehr als $0{,}1$—$0{,}2^0$ zu nähern. Über die Verfestigung des Heliums durch Druck s. S. 425.

Anwendung der Adsorption zur Erzeugung tiefer Temperaturen.

Simon[440 b]) machte neuerdings (1926) den Vorschlag, zur Überbrückung der S. 147 erwähnten Lücken zwischen dem flüssigen N_2 (bzw. O_2) und H_2 sowie zwischen H_2 und He, die Adsorption an Kohle zu verwenden. Statt H_2 oder He zu komprimieren und dann expandieren zu lassen, kann man das Gas unter einem verhältnismäßig geringen Überdruck an aktiver Kohle adsorbieren, die Adsorptionswärme ableiten, dann das Kohlegefäß thermisch isolieren und durch Abpumpen des adsorbierten Wasserstoffs bzw.

Heliums die Temperatur der Kohle senken. Mit nur 15 g Adsorptionskohle, an der bei 13° abs. unter 1,3 Atm. Druck 8 l Helium adsorbiert wurden, gelang es, ohne Schwierigkeit auf etwa 4° abs. hinunterzukommen, so daß ein Bleiwiderstandsthermometer supraleitend wurde. Die Methode ist erst in den Anfängen; jedenfalls öffnet sie den Weg zur Erzielung der Temperaturen des flüssigen Heliums für jedes auch nicht besonders ausgestattete Laboratorium.

II. Anwendung des Heliums in der Luftschiffahrt.

Helium besitzt das Molekulargewicht 4, Wasserstoff 2, Luft 29. Daher ist der Auftrieb eines mit Helium gefüllten Ballons um $\frac{4-2}{29} = 7$ Proz. kleiner als der eines mit Wasserstoff gefüllten. Diese geringe Differenz zuungunsten des Heliums wird voll aufgewogen durch den Vorteil, den die Unentzündbarkeit des Heliums mit sich bringt; Helium ist also als ein ideales Ballongas zu betrachten.

Diese Überlegungen wurden bald nach der Entdeckung des Heliums angestellt; in Anbetracht der Seltenheit dieses Elements trugen aber die Vorschläge nur einen scherzhaft-phantastischen Charakter (Bredig 1896[441]), Ostwald 1909[442])). Im ernsteren Tone wies Erdmann[443, 444]) auf die Eignung des Heliums als Ballongas hin. Wohl unabhängig von diesen früheren Vorschlägen war die 1915 erfolgte Anregung von Ramsay, die zu der Untersuchung der kanadischen Heliumquellen führte (s. McLennan[304])). Auf diese Anregung gehen auch die Untersuchungen in den Vereinigten Staaten zurück, die 1917 von Moore veranlaßt wurden, und zu den S. 84—87 geschilderten praktischen Ergebnissen führten. Schilderungen der historischen Einzelheiten findet man bei Moore[292]), Porlezza[308]) und Loeser[446]). Als erstes erhielt, nach Admiral Moffett[445]), das Luftschiff C 7 von 5000 cbm Inhalt eine Heliumfüllung. Dann folgte im September 1923 das Zeppelinschiff „Shenandoah" mit 54 000 cbm. Nach einer Reihe erfolgreicher Flüge ging das Luftschiff im September 1925 in einem Sturm zugrunde. Die jährliche Heliumausbeute betrug in den Vereinigten Staaten in den letzten Jahren etwa 300 000 cbm (S. 86); könnte also zur Füllung von sechs Luftschiffen vom Shenandoah-Typus ausreichen.

Entzündbarkeit von He-H_2-Gemischen.

Zur Verbilligung kann Helium für die Luftschiffüllung mit Wasserstoff verdünnt werden. Nach Untersuchungen von Ledig[447]) können Gemische von 14 Proz. H_2 mit 86 Proz. He nur noch unter ganz besondern Umständen zur Explosion gebracht werden; beim Ausströmen in die Luft aus einer Öffnung können auch Gemische von 18—20 Proz. H_2 mit 82—80 Proz. He noch nicht mit dauernder Flamme brennen. Nach Satterly und Burton[448]) [vgl. auch McLennan[304])] liegt die Entzündbarkeitsgrenze an der Luft bei 26 Proz. H_2. Entsprechend diesen Ergebnissen wurde das Helium bei der Füllung der „Shenandoah" mit 15 Proz. H_2 verdünnt.

Diffusion des Heliums durch Ballonstoffe.

Entscheidend ist für die Heliumanwendung in der Luftschiffahrt die Frage des Gasverlustes. Dieser kann drei Ursachen haben: a) regulärer Gasverlust infolge der Diffusion. Wenn die Diffusion durch Ballonstoffe eine einfache Effusion durch sehr feine Öffnungen wäre, so müßten sich die Diffusionsgeschwindigkeiten des He und des H_2 wie Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten verhalten; Helium müßte also etwa im Verhältnis 0,7 : 1 langsamer ausfließen als Wasserstoff. Direkte Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit ergaben folgende Resultate:

Tabelle 63.

Durchlässigkeit von Membranen für He und H_2.

Beobachter	Stoff	Absolute Ausfluß-geschwindigkeit	Relative Ausfluß-geschwindigkeit He : H_2
Dewar[449])	Kautschukmembran 0,01 mm dick	3,5 ccm pro Tag, und qcm bei 15° u. 760 mm Druck	0,31
Edwards und Pickering[450])	Kautschukmembranen verschiedener Sorten	–	0,45
Elworthy und Murray[451]) vgl. McLennan[304]), S. 937.	gummierte Ballonstoffe	–	0,72
	Goldschlägerhaut	–	ca. 1
McLennan und Shaver[452])	Seifenblasen, „rotgrünes Stadium"	67 ccm pro Tag und qcm bei Zimmertemperatur	0,70

Die Ausflußgeschwindigkeit ist, nach Edwards und Pickering[450]) dem Partialdruck des Gases proportional. Mit der Temperatur steigt sie nach Dewar[449]) exponential an. Man sieht, daß die Resultate von McLennan und seinen Mitarbeitern an gummierten Stoffen und Seifenblasen, trotz des großen Unterschiedes in der absoluten Ausflußgeschwindigkeit, für das Verhältnis dieser Größen denselben Wert 0,7 geben, der auch dem theoretischen Wert für die Effusion gleichkommt. Jedenfalls folgt aus obigen Zahlen, daß das Helium langsamer aus der Ballonhülle entweicht als Wasserstoff.

b) Verluste beim Landen. Beim Landen des Luftschiffs müssen gewöhnlich größere Gasmengen abgelassen werden; bei der Heliumfüllung könnte man, worauf z. B. McLennan[304]) hinweist, durch Erwärmung oder Kühlung des Füllgases (auf elektrischem Wege oder durch Motorabgase) den Auftrieb regeln; s. darüber auch Peters und Schlumbohm[446a]).

c) Gasverluste bei Katastrophen, wie diejenige der „Shenandoah", bei denen fast der Gesamtvorrat des Heliums auf der Erde auf einmal verlorengehen kann, bedeuten — von andern Folgen ganz abgesehen — eine furchtbare Vergeudung des seltenen Gases, dessen Quellen auf der Erde vielleicht in absehbarer Zeit erschöpft sein können (vgl. S. 70).

III. Anwendung der Edelgase in der Thermometrie.

Die Grundlage der exakten Thermometrie bildet das Gasthermometer, in dem die Druckänderung bei konstantem Volumen oder die Volumänderung bei konstantem Druck gemessen wird. Andere Thermometer müssen durch Anschluß an solche Gasthermometer geeicht werden; zu diesen sekundären Thermometern gehören auch die Dampftensionsthermometer, in denen der Sättigungsdruck eines verflüssigten Gases gemessen wird.

Gasthermometer.

Die Temperaturangabe eines Gasthermometers hängt ab a) von der Natur des Füllgases und b) von der Menge des eingefüllten Gases. Nach einer 1887 abgeschlossenen Vereinbarung wurde die Skala eines mit Wasserstoff bei 0° unter 1000 mm Druck gefüllten Thermometers konstanten Volumens als die „internationale Skala" angenommen. Da Helium noch weniger als Wasserstoff von den idealen Gasgesetzen abweicht, entspricht eine analog definierte „internationale Heliumskala" (He-Thermometer konstanten Volumens bei 0° unter 1000 mm Druck gefüllt) noch besser der theoretischen Skala eines idealen Gases, als die internationale Wasserstoffskala.

Tabelle 64.

Reduktion der Gasthermometerangaben auf die thermodynamische Skala.

p_0 = 1000 mm Hg-Säule, v = const.; 0° C = 273,09° abs.

t° C (thermod.) = t° C (Gas) + Δ.

I. Δ nach Cath und Kamerlingh-Onnes[1316]).

t° C	He	H_2	Ne	N_2	Ar
0	+ 0,000	+ 0,000	+ 0,000	+ 0,000	+ 0,000
− 10	00	01	02	01	11
− 20	00	02	04	03	22
− 30	01	04	06	06	34
− 40	01	05	08	09	45
− 50	01	07	10	13	57
− 60	02	09	12	18	70
− 70	02	11	14	24	86
− 80	02	13	16	30	105
− 90	03	15	19	39	129
−100	03	17	22	51	155
−110	04	20	26	66	185
−120	05	23	30	89	216
−130	06	27	35	113	251
−140	07	31	39	141	296
−150	08	35	44	174	346
−160	10	41	50	218	411
−170	12	47	56	272	489
−180	15	54	62	339	584
−190	17	61	71	420	693
−200	20	69	81	519	
−210	23	78	95		
−220	26	89	115		
−230	29	101			
−240	33	117			
−250	37	135			
−260	41				

II. Δ nach v. Agt und Kamerlingh-Onnes[1296]).

t⁰ C	He	t⁰ C	He
−203,33	+ 0,031	−252,58	+ 0,043
−252,54	41	−254,87	46
−252,56	42	−256,44	46

Man nimmt an, daß alle Gase bei unendlicher Verdünnung „ideal" sind; d. h. die Skalen der mit verschiedenen Gasen gefüllten Thermometer müßten bei sehr geringen Drucken untereinander und mit der idealen „thermodynamischen" Skala übereinstimmen; wenn die Isothermen eines Gases bestimmt sind, so können durch Extrapolation auf den Druck 0 die Angaben des mit dem betreffendem Gas gefüllten Thermometers auf die thermodynamische Skala umgerechnet werden.

Die ersten Arbeiten über die Anwendung der Edelgase für Gasthermometer beschäftigten sich mit dem Vergleich von Edelgas- und Wasserstoffthermometern. Kuenen und Randall[1311]) bestimmten eine Reihe von Fixpunkten zwischen +132⁰ und +287⁰ mit He, Ar, H_2 und Luft als Thermometersubstanz; Olszewski[424]) führte analoge Messungen bei den Temperaturen des flüssigen Sauerstoffs, Travers, Senter und Jaquerod[453]) bei denen des flüssigen Sauerstoffs und des flüssigen Wasserstoffs durch. Das Ergebnis war die Feststellung einer fast vollständigen Übereinstimmung des He-Thermometers mit dem H_2-Thermometer; nur bei den tiefsten Temperaturen (15—20⁰ abs.) erreichte die Differenz 0,2⁰.

Die Ausmessungen der He-Isothermen, die hauptsächlich in Leyden und in der Phys.-Techn. Reichsanstalt ausgeführt wurden, erlaubten die Berechnung der Korrekturen auf die thermodynamische Skala. Eine auf älteren Messungen beruhende Tabelle s. bei Burgess[457]) (s. a. Holborn und Henning[454, 455]) und Henning[456])). Die neueren diesbezüglichen Berechnungen finden sich in den Arbeiten von Cath und Kamerlingh-Onnes[1316]) und von van Agt und Kamerlingh-Onnes[1296]) für Leyden und von Holborn und Otto[1299, 1300, 1308, 1301]) für die Phys.-Techn. Reichsanstalt; siehe auch Henning und Heuse[1315]) und Heuse[1317]). Die Tabellen 64 und 65 enthalten die wesentlichen Ergebnisse.

Man sieht, daß das Heliumthermometer konstanten Drucks im gesamten Gebiet zwischen —125⁰ und +450⁰ auf 0,01⁰ mit dem idealen Gasthermometer übereinstimmt. Praktisch bedient man sich bei höheren Temperaturen des N_2-Thermometers, das auch durch ein chemisch inertes Ar-Thermometer ersetzt werden kann. (Über Anwendung der Gasthermometer bei hohen Temperaturen s. Henning[456])). Helium kann bei Temperaturen über 0⁰ nicht in Quarzgefäßen angewandt werden, da es schon bei Zimmertemperatur durch Quarz diffundiert (s. S. 366 ff.); Platin und Platinmetalle sollen auch bei höchsten Temperaturen für Helium undurchlässig sein (s. S. 366).

Für sehr tiefe Temperaturen ist das Heliumthermometer unentbehrlich. Das He-Thermometer mit $p_0 = 1000$ mm Hg kann bis etwa 4,25⁰ abs. ohne Bedenken benutzt werden; die Tabellen von Cath und Kamerlingh-Onnes (Tabelle 64 I) geben die Korrekturen nur bis 13⁰ abs. (—260⁰); für tiefere Temperaturen können diese aus einer passen-

Tabelle 65.

Reduktion der Gasthermometerangaben auf die thermodynamische Skala.
$p_0 = 1000$ mm Hg-Säule; 0^0 C = 273,20^0 abs.
t^0 C (thermod.) = t^0 C (Gas) + Δ

Δ-werte nach Holborn und Otto[1308]), letzte 4 Reihen nach Holborn und Otto[1301]).

t^0 C	p = const.					v = const.				
	He	H_2	Ne	N_2	Ar	He	H_2	Ne	N_2	Ar
+450	+0,012	–	+0,066	$+0,67_0$	$+0,67_0$	+0,061	–	+0,017	$+0,19_0$	$+0,09_0$
425	11	–	60	61_0	60_0	53	–	16	17_0	8_0
400	10	–	54	55_0	54_0	46	–	14	15_0	8_0
375	09	–	48	49_0	48_0	40	–	12	13_0	7_0
350	08	–	42	43_0	42_0	34	–	11	11_0	6_0
325	07	–	37	38_0	37_0	28	–	09	09_0	5_0
300	06	–	32	32_0	32_0	23	–	08	8_0	4_0
275	05	–	27	274	267	19	–	06	63	36
250	04	+0,035	22	225	220	15	+0,032	05	50	29
225	03	27	17	178	174	11	24	04	38	23
200	02	20	13	132	128	08	17	03	27	17
175	02	13	09	090	089	05	11	02	18	12
150	01	08	06	056	054	03	07	01	11	07
125	00	03	03	025	024	01	03	00	05	03
100	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000
75	00	–0,002	–0,001	–0,018	–0,018	–0,001	–0,001	00	–0,003	–0,002
50	00	03	02	25	25	01	02	00	04	03
25	00	03	01	20	20	01	01	00	03	02
0	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000	∓0,000
– 25	+0,001	+0,007	+0,004	+0,039	+0,035	+0,001	+0,002	+0,001	+0,006	+0,006
– 50	02	16	11	112	113	03	06	02	15	15
– 75	03	29	22	228	243	05	10	04	23	30
– 100	05	53	40	399	409	08	15	06	52	53
– 125	09	85	71	686	–	11	21	10	84	–
– 150	15	138	119	–	–	14	27	16	–	–
– 175	25	227	211	–	–	18	36	30	–	–
– 183	33	266	267*	–	–	25	40	52*	–	–
– 208	55	465	467†	–	–	30	51	67†	–	–
– 252,8	253	–	–	–	–	42	–	–	–	–
– 258	426	–	–	–	–	48	–	–	–	–

* bei –182,5^0. † bei –207,9^0.

den Zustandsgleichung oder aus den neueren Bestimmungen der He-Isothermen bei diesen Temperaturen (s. S. 376) berechnet werden. Für Temperaturen unterhalb des normalen He-Siedepunkts (bis etwa 1,5^0 abs.) ist die Anwendung des He-Gasthermometers noch möglich, wenn auch mit einigen Schwierigkeiten verbunden: man muß dann mit geringen Drucken arbeiten. Die Tatsache, daß die Druckablesungen in einem Gefäß vorgenommen werden, welches viel wärmer ist, als das Thermometergefäß selbst, bedingt die Einführung bedeutender Korrekturen (welche unter Umständen über 50 Proz. erreichen) auf die Druckdifferenz in den beiden kommunizierenden Teilen des Gefäßes (sogen. Knudsenscher „Molekulardruck"); s. darüber Kamerlingh-Onnes und S. Weber[1955]), sowie den zusammenfassenden Bericht von Henning[458]).

Tensionsthermometer.

In den Tensionsthermometern wird die Temperatur durch Messung des Sättigungsdrucks bestimmt; eine jede Thermometersubstanz ist also nur in einem Temperaturgebiet benutzbar, in dem sie einen gut meßbaren, aber nicht zu hohen Dampfdruck besitzt. Vorbedingung ist, daß die Dampfdruckkurve zunächst mit einem Gasthermometer genau bestimmt worden ist. Eine Ausnahme bildet das Helium; denn das Anwendungsgebiet des Helium-Tensionsthermometers liegt teilweise dort, wo kein Gasthermometer zur Nachprüfung dienen kann, nämlich unterhalb 1,5° abs. Die Temperaturbestimmung kann also nur erfolgen, indem aus den Dampfdruckmessungen bei höheren, mit dem He-Gasthermometer meßbaren Temperaturen (1,5—5,2 abs.) die Form der Dampfdruckkurve bestimmt und die Kurve dann — unter Anwendung der Korrespondenzgesetze — auf tiefere Temperaturen extrapoliert wird (s. S. 149). Die Daten über die Bestimmung der tiefsten Temperaturen aus dem Heliumdampfdruck findet man S. 149; s. Kamerlingh-Onnes[434]); vgl. Henning[458]).

Das Argontensionsthermometer ist für das Temperaturgebiet von 60 bis 90° abs. anwendbar. Born[1377]) gibt für die Temperaturmessung mit Hilfe dieses Thermometers folgende Tabelle:

Tabelle 66.

Argon-Tensionsthermometer.

$T_{abs.}$	p mm Hg	$\frac{dp}{dT}$	$T_{abs.}$	p mm Hg	$\frac{dp}{dT}$
65	19,72	4,35	79	253,5	38,3
66	24,51	5,25	80	294,3	43,4
67	30,25	6,28	81	341,1	49,1
68	37,14	7,50	82	392,4	55,1
69	45,32	8,90	83	450,7	61,8
70	54,99	10,50			
71	66,39	12,33	84	516,1	59,9
72	79,74	14,41	85	578,8	65,5
73	95,30	16,77	86	647,3	71,5
74	113,40	19,44	87	721,9	77,8
75	134,3	22,4	88	803,2	84,5
76	158,4	25,8	89	891,3	91,6
77	185,9	29,5	90	986,0	99,0
78	217,5	33,7	91	1085,0	106,4

(Unter 83,93° abs. ist Argon fest.)

IV. Anwendungen der Edelgase in der Elektrotechnik*).

Grundlagen der Anwendung.

Die hauptsächliche Grundlage dieser Anwendungen der Edelgase, und zwar vorwiegend des bei dem Lindeschen oder Claudeschen Luftverflüssigungsverfahren in großer Menge abfallenden Neon-Helium-Gemisches (3:1) ist ihr geringer Widerstand gegen den Durchgang der Elektri-

*) Dieser Abschnitt ist von Herrn Dr. F. Schroeter-Berlin freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

zitätsträger, verglichen mit den unedlen Gasen, wie Wasserstoff, Stickstoff usw. Man unterscheidet hier:

a) Das geringe Minimum-Potential der Edelgase, d. h. die Eigenschaft, bei gegebenem Druck und Elektrodenabstand im Entladungsgefäß niedrigere Spannungen zur Einleitung der selbständigen Ladungsströmung zu erfordern als unedle Gase (s. S. 330).

b) Das niedrige Kathodengefälle der selbständigen Glimmentladung (vgl. S. 333). Für die Praxis wichtige Werte: Normaler Kathodenfall in Neon-Helium-Gemisch mit 2 Proz. Argon-Zusatz:

an reinem Kalium ca. 68 Volt,
an reinem Barium ca. 70 Volt,
an reinem Eisen ca. 135 Volt.

(Die Werte sind nicht ganz konstant, sondern schwanken etwas mit der Menge zurückgebliebener Spuren fremder Gase (H_2), mit der Form des Feldes und der Ausdehnung der Elektroden.)

c) Die hohe Leitfähigkeit in der positiven Lichtsäule, gekennzeichnet durch einen geringen Gradienten der Spannung (dV/dx), der von Druck, Stromstärke und Rohrdurchmesser abhängt (S. 336). Praktisch wichtiges Beispiel: Gefälle im Neon-Helium-Lichtbogen bei 1 mm Hg-Druck und 1 Ampere Stromstärke

bei 50 mm lichtem Rohrdurchmesser ca. 1 Volt/cm,
bei 25 „ „ „ „ 1,8 „ „ ,
bei 15 „ „ „ „ 3 „ „ .

Diese gute Leitfähigkeit hängt zusammen mit der hohen Elektronenbeweglichkeit infolge der unterhalb des (ersten) Anregungspotentials rein elastischen Stöße (S. 315).

d) Die geringe „dielektrische Kohäsion", d. h. das Sichtbarwerden des Glimmens elektrodenloser Röhren bei relativ mäßigen Feldstärken (s. S. 331).

Neben diesen Eigenschaften spielt natürlich auch die chemische Indifferenz der Edelgase und ihre geringe Okkludierbarkeit (S. 289) eine erhebliche Rolle, so z. B. für die Lebensdauer der Entladungsgefäße. Für Beleuchtungszwecke ist ferner der Bau des Neon-Spektrums maßgebend; bei dem Reichtum an Linien in Gelb und Orange, der auch die charakteristische Lichtfarbe bedingt, entfällt die Strahlungsenergie vorwiegend auf solche Wellenlängen, die einen hohen visuellen Nutzfaktor aufweisen.

Für die Anwendung des Argons in Glühlampen ist seine geringe Wärmeleitfähigkeit maßgebend.

Technische Edelgasröhren.

Die technischen Edelgasröhren arbeiten mit selbständiger Entladung, und zwar:

entweder a) Lichtbogen mit verdampfender Kathode; Kathodenfall wenige Volt,

oder b) Glimmentladung mit relativ hohem Kathodenfall und bei hinreichender Stromstärke gleichmäßig ausgebildeter Glimmschicht über die ganze Kathodenfläche.

Von größter Wichtigkeit für die Einführung edelgasgefüllter Entladungsröhren in die Elektrotechnik ist ihre Eigenart gewesen, bei mäßigem Elektrodenabstand die Entladung schon bei den Spannungen der gebräuchlichen Licht- und Kraftnetze (100 bis 250 Volt) von selber einsetzen zu lassen[459].

Man unterscheidet:

I. Beleuchtungstechnische Edelgasröhren:
   a) Neon-Bogenlampe (Skaupy),
   b) Neon-Glimmlampe (Schröter und Schaller),
   c) Neon-Glimmröhren (Claude).

II. Edelgasventilröhren:
   a) Lichtbogen-Gleichrichterröhren (Skaupy, Nienhold),
   b) Glimmlicht-Gleichrichterröhren (Schröter),
   c) Glimmlicht-Reduktorröhren (Schröter),
   d) Edelgassicherungen (Schröter).

III. Sonstige edelgasgefüllte Röhren:
   a) Glimmlicht-Oszillographenröhren mit Neonfüllung nach Gehrcke,
   b) Helium- und Neon-Indikatorröhren zur Anzeige von elektrischen Schwingungen,
   c) Glimmlicht-Verstärkerröhren nach Marx, Kossel, Schröter, Nienhold.

1. **Beleuchtungstechnische Edelgasröhren.** Neonbogenlampe (Skaupy[460, 460a]). Sie entspricht in Aufbau und Arbeitsweise der Quecksilberdampflampe und wird für 110 oder 220 Volt Gleichstrom hergestellt. Statt des Hg-Dampfes leuchtet Neon-Helium unter 1 mm Druck. Die Anode ist ein Zylinder aus Eisenblech; die Kathode besteht aus Natrium-Quecksilber-Amalgam innerhalb eines besonderen Einsatzes, um das Eindringen zerstäubter Teilchen in das von der positiven Säule erfüllte Leuchtrohr zu verhindern. Dessen Länge zwischen den Elektroden beträgt bei 40 mm Weite für 110 Volt ca. 40 cm, für 220 Volt ca. 100 cm. Das Licht ist glänzend orangerot, aber zu stark gefärbt für allgemeinere Verwendung. Der spezifische Verbrauch hat dank der wirksamen Reinigung des Edelgases durch die Dämpfe des elektropositiven Kathodenmaterials die günstige Größenordnung 0,5 W/HK_h. Damit der Lichtbogen stabil brennt, müssen ca. 35 Proz. der Netzspannung im äußeren Widerstande verzehrt werden. Die Zündung erfolgt durch elektromagnetischen Vakuum-Unterbrecher in der von den Quecksilberdampflampen her bekannten Schaltung. Anwendungen hauptsächlich in der Lichtreklame und in der Medizin (Rotlicht-Therapie).

Man vgl. über die Neonbogenlampe (mit Tl- oder Tl/Cd-Kathode) noch Schröter[461]) (Patent von J. Pintsch[461a])).

Neon-Glimmlampe (Schaller und Schröter[462—462f])). Im Gegensatz zu den Vakuum-Bogenlampen arbeitet die Neon-Glimmlampe infolge des geringen Abstandes der Elektroden mit selbsttätiger Zündung an Netzen von 100—250 Volt. Die Lichtquelle bildet hier allein die negative Glimmschicht, die bei 10—20 mm Druck (Ne-He) intensiv leuchtet und sich der Kathode eng anschmiegt, da der Hittorfsche Dunkelraum nur Bruchteile von 1 mm mißt. Die glühlampenartig gebauten und mit Edisonsockel versehenen Glimmlampen werden für Gleich- und Wechselstrom neuerdings identisch ausgeführt. Bei 220 Volt sind Zündung und

Betrieb mit Elektroden aus reinem Eisen (normaler Kathodenfall ca. 135 Volt) möglich, für 110 Volt ist ein dünner Überzug von Barium (normaler Kathodenfall ca. 70 Volt) auf dem Eisen vorgesehen. Ein Zusatz von 2 Proz. Argon erniedrigt die Zündspannung; Spuren von Wasserstoff wirken im gleichen Sinne und verlangsamen die Kathodenzerstäubung außerordentlich. Die Leistungsaufnahme wird durch den im Sockel untergebrachten Reihenwiderstand auf 2,5—4 Watt begrenzt; dabei erreicht die Lebensdauer einige 1000 Stunden. Die Formgebung der Kathode kann eine beliebige sein (Spirale, Kugelkappe, Schriftzeichen usw.). Da der spezifische Verbrauch für wirtschaftliche Beleuchtung zu hoch liegt (bei 110 Volt ca. 7 W/HK_h bei 220 Volt ca. 15 W/HK_h), ist die Glimmlampe hauptsächlich dort am Platze, wo mit einem absoluten Wattaufwand, der gering ist gegenüber demjenigen der kleinsten Glühlampen für normale Netzspannungen, dauernde Lichteffekte für Reklame-, Signal- oder Kontrollzwecke und dergleichen hervorgerufen werden sollen. Auch in der Schwachstrom- und Meßtechnik sind recht nützliche Spezialanwendungen möglich[462 e, f]).

Edelgas-Glimmröhren (technische Geißlerröhren) (Claude[463—463 h])). Dies sind passend geformte, mit einer Glimmentladung zwischen völlig entgasten Eisenelektroden arbeitende und mittels Wechselstrom bis zu mehreren 1000 Volt gespeiste Glasröhren. Das nutzbare Licht wird hierbei von der positiven Säule geliefert. Neon-Helium-Gemisch ergibt die bekannte Orangefarbe, Zusatz von Quecksilberdampf bei farblosem Glas ein intensives Blau, bei braunem Glas helles Grün. Reines Helium strahlt gelb, Helium mit Kohlendioxydzusatz tageslichtähnlich weiß. Der spezifische Verbrauch schwankt zwischen etwa 0,7 W/HK_h bei Neon-Helium und etwa 2 W/HK_h bei Helium-Kohlendioxyd-Gemisch. Die Röhren werden im Anschluß an Transformatoren oder rotierende Umformer vom Lichtnetz aus betrieben.

Über eine Neon-Glimmlampe mit Eisenelektroden für gewöhnliche Netzspannungen s. Moore[464]).

2. **Edelgasventilröhren.** Edelgas-Lichtbogengleichrichter[465]) bis [467 a]), vgl. [459 a, e, f]). Sie arbeiten nach dem Prinzip des Quecksilberdampf-Gleichrichters, meist mit Ersatz des Hg-Dampfes durch Argon, des Quecksilbers durch Alkalimetall-Amalgame. Da das kalte Kathodenmaterial fest ist, muß an Stelle der Kippzündung ein elektromagnetisches Zündrelais oder ein Transformator vorgesehen sein, der bei Einschaltung des Gleichstromverbrauchers die Entladung durch einen Spannungsstoß einleitet. Leistung und Lebensdauer sind begrenzt. Bei den Vollweg-Gleichrichtern mit Wehnelt-Glühkathode, die in der drahtlosen Telegraphie zur Speisung von Senderöhren dienten, hat sich Neonfüllung dank ihrer geringeren Okkludierbarkeit bewährt.

Glimmlicht-Gleichrichter (Schröter[468—468 b]) vgl. [459 a, e, f])). Der Kathodenfall der Glimmentladung steigt als Funktion der Stromstärke um so steiler an, je kleiner die freie Austrittsfläche der Elektronen ist. Eine Röhre mit Elektroden von sehr verschiedener Größe wirkt daher als Gleichrichter, insbesondere wenn man die wirksame Anodenfläche durch nahe herangebrachte Isolatoren beschränkt. Bei Füllung mit Neon-Helium und geringem Elektrodenabstand zünden solche Röhren unmittelbar am Niederspannungsnetz; bei 110 Volt jedoch nur, wenn die Eisenblechkathode mit Überzügen von Kalium oder Barium versehen ist. Die Glimmlicht-Gleichrichter lassen nur mäßige Nutzleistungen (0,2 bis 0,4 Ampère Gleichstrom)

zu; ihre Verwendung beschränkt sich daher auf die Ladung von kleinen Batterien, z. B. für Telephonzentralen, Grubenlampen, Radioempfänger. Ist der Ohmsche Widerstand des Gleichstromverbrauchers klein, so ist ein Reihenwiderstand zur Vermeidung von Überstrom und Lichtbogenbildung erforderlich. Über Edelgasgleichrichter, deren Wirkung nur auf dem verschiedenen Material der beiden Elektroden beruht, s. Holst und Oosterhuis[469]).

Glimmlicht-Reduktorröhren (Schröter[470])). An den Klemmen eines in Serie mit einer Glimmentladungsröhre an Starkstromspannung gelegten niedervoltigen Verbrauchers (Wecker, Mikrophon) kann höchstens die Differenz zwischen Netzspannung und Mindestentladespannung auftreten (Spannungsreduktion). Die Anordnung ersetzt eine Batterie. Mit Neon-Helium und einer bariumüberzogenen Kathode bleiben von 110 Volt Gleichspannung maximal 40 Volt übrig (erlaubter Höchstwert bei offener Schwachstromanlage). Mit Heliumfüllung und Eisenkathode ergeben sich die gleichen Verhältnisse bei 220 Volt. Stromdurchlaß in beiden Fällen 0,4 Ampère, ausreichend für fast alle Schwachstromzwecke; Betrieb nur in einpolig geerdeten Gleichstromnetzen (Mittelleiteranlagen) möglich, da der eine Pol der Schwachstromanlage mit einem Starkstromleiter gleiches Potential benötigt. Sonderformen dienen zur Stromversorgung der Mikrophone von Fernsprech-Nebenstellen aus dem Kraftnetz als Ersatz der Ortsbatterien. Die akustisch störende Welligkeit des zugeführten Zentralenstromes wird durch vorgeschaltete Siebketten beseitigt.

Edelgassicherungen (Schröter[471—471b])). Diese entsprechen in ihrer Bauart und Anwendung den Kohleelektroden-Vakuum-Blitzableitern zum Schutz von Fernmelde-Apparaten gegen atmosphärische oder induktive Überspannungen. Sie haben jenen gegenüber infolge Neon-Helium- bzw. Argonfüllung und Elektroden aus Kalium-Amalgam (mit ca. 14 Proz. K, durch Wasser nicht entflammbar) die bedeutend verringerte Ansprechspannung von 70 bis 125 Volt. Diese Röhren eignen sich daher zur Parallelschaltung mit dem zu schützenden Gerät, z. B. Fernhörer. Die zunächst einsetzende Glimmentladung schlägt innerhalb 10^{-7} Sekunden in den Lichtbogen um, der das elektrische Feld bis auf wenige Volt zusammenbrechen läßt.

3. **Verschiedene Anwendungen der Edelgasröhren.** Glimmlicht-Oszillographenröhren mit Neonfüllung nach Gehrcke[473]). Während für photographische Aufnahme der Kurvenform von Wechselströmen die Gehrckesche Oszillographenröhre mit stark aktinischem Kathodenspektrum (Stickstoff oder Gemische von Argon und Stickstoff) arbeitet, ist für okulare Beobachtung, besonders bei starker Auseinanderziehung des Glimmlichtbildes durch den rotierenden Spiegel (hohe Frequenzen) das lichtstarke Neon-Helium-Gemisch zweckmäßiger.

Helium- und Neon-Indikatorröhren (Dorn[474])). Die Anwendung derartiger Röhren in der Schwingungstechnik ist mit der vorstehend genannten verwandt. Zum Nachweis einer Frequenz wird das Leuchtbild des Indikatorrohres optisch analysiert (mittels Drehspiegel oder durch Bewegen des Rohres auf einer rotierenden Scheibe). Auch zur Anzeige der Spannungsknoten auf Lecherschen Systemen sind solche Röhren in Gebrauch gekommen. In allen Fällen beruht die Anwendung des Heliums oder Neons auf ihrer geringen dielektrischen Kohäsion und ihrem hohen Leuchtvermögen.

Glimmlicht-Verstärker-, Oszillator- und Detektorröhren. Vorschläge für Edelgas-Glimmlicht-Verstärker- oder Oszillatorröhren mit ungeheizter Kathode sind u. a. von Fleming[472]), Marx[475]), Kossel[476]), Nienhold[478—478b]), Schröter[477]), Zehnder[479]) gemacht worden. Trotz der Wichtigkeit des Problems sind technisch brauchbare Lösungen bis heute nicht gefunden worden. In Audionröhren mit Glühkathode hat sich das Einbringen von Edelgasen unter sehr geringem Druck (Elektrodenabstand von der Größenordnung der freien Elektronenweglänge) bei mäßigen Anodenspannungen bewährt; Okklusion findet nicht merklich statt. Wird durch ungleiche Elektroden die Leitung unipolar bevorzugt, so ergeben Glimmlichtröhren bei sorgfältiger Einstellung der Entladungsstromstärke eine gute Detektorwirkung.

Neonröhre als Prüfer für statische Elektrizität. Shackelford[480]) beschreibt die Anwendung der Neonglimmröhre zur Prüfung auf statische Ladungen in Betrieben, in denen solche Ladung zu Gefahren — z. B. Explosionen — führen kann. Die Anwendung beruht auf der außerordentlich kleinen „dielektrischen Kohäsion" (S. 331) des Neons.

Heliumröhre als Lichtnormale. Nutting[481, 481a]) schlug vor, Heliumröhren bestimmter Form und Größe (2 Kugeln von 35 mm Durchmesser, mit 1,5 mm dicken Al-Elektroden von 25 mm Durchmesser, verbunden durch eine 2 mm weite, 50 mm lange Kapillare) bei bestimmten Stromstärken (25 m A) und Druck (5 mm) als Lichtnormalen (0,337 H K für 1 cm) zu verwenden. Die Ergebnisse (Lichtstärke in Abhängigkeit von Stromstärke, Potentialgefälle, Gasdruck, Stromart, Stromdichte, Kapillarendurchmesser) sind bei Ramsay und Rudorf[B]), S. 381, ausführlich wiedergegeben.

4. **Edelgasgefüllte Photozellen** (Rosenthal[482]), Elster und Geitel[482a])) sind für objektive Photometrie, astrophysikalische Messungen, ferner für Bildtelegraphie und Fernsehen von beachtlicher Bedeutung.

Edelgasgefüllte Glüh- und Bogenlampen.

Der Fortschritt der Glühlampentechnik, der durch die Füllung der Lampen mit Gasen erzielt werden konnte, ist bereits in diesem Handbuch (IV, 1,2 S. 740) besprochen worden. Der zuerst benutzte Stickstoff wurde bald — besonders bei den kleineren Lampentypen — durch Argon ersetzt, das einerseits den Vorzug gänzlicher Indifferenz bei den höchsten Temperaturen andererseits aber auch ein wesentlich geringeres Wärmeleitvermögen besitzt. Allerdings kann man in den Glühlampen nicht reines Argon verwenden, da bei diesem die Gefahr einer Lichtbogenbildung sehr groß ist; es ist daher üblich, ein Gemisch von 85 Proz. Ar mit 15 Proz. N_2 zu benutzen, das diese Erscheinung nicht zeigt. Die weitaus größte Menge des technisch hergestellten Argons wird seit Jahren zur Füllung von Wolfram-Glühlampen benutzt. Während früher sauerstoffreiche Gasgemische in den Lampenfabriken selbst auf die erforderliche Zusammensetzung gebracht wurden, kann man seit einigen Jahren im Handel Argon-Stickstoff-Gemische beziehen, die nach Entfernung geringer Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff unmittelbar für die Lampenfüllung Verwendung finden. (s. S. 97).

Auch zur Füllung der sogenannten Wolfram-Bogenlampen (zu denen auch die Pointolitlampe gehört) — Lichtbogen zwischen Wolfram-

elektroden in Gasen von etwa 1/5 Atm. Druck — hat man sowohl Argon wie das technische Neon-Heliumgemisch verwendet; in diesem konnte bei Wechselstrom eine Zündung durch Glimmentladung hervorgerufen werden, während sonst mechanisch wirkende Zündvorrichtungen erforderlich sind (S. Skaupy[482b]) und Altertum[482c])).

V. Verschiedene Anwendungen der Edelgase.

Chemische und physikalische Untersuchungen in einer Edelgasatmosphäre. Die Edelgase eignen sich noch besser als Stickstoff oder Kohlensäure zur Erzeugung einer inerten, an keiner Reaktion teilnehmenden Atmosphäre. Sie wurden vielfach zu diesem Zweck benutzt. Als Beispiel können die Arbeiten von Ruff (s. z. B.[373]) über die Darstellung von Calciumcarbid dienen. Nach Skaupy[483]) lassen sich bestimmte Reaktionen vorteilhaft in edelgasgefüllten Entladungsröhren durchführen. Wenn man z. B. in die Mitte eines solchen Rohres $AlCl_3$ einführt, so wandern die Dissoziationsprodukte zu den Elektroden (S. 337) und können dort aufgefangen werden. Andere auf solche Weise durchführbare Reaktionen sind Polymerisationen von Kohlenwasserstoffen, Fixierung des Stickstoffs usw.

Als Beispiel eines physikalischen Prozesses in einer Edelgasatmosphäre kann die Erzeugung von Metallspiegeln durch Kathodenzerstäubung nach dem Verfahren der Opt. Anstalt Goerz-A. G.[484]) erwähnt werden.

Taucherluft. Der Vorschlag, Helium statt Stickstoff zur Verdünnung von Sauerstoff für Taucher zu verwenden, wurde nach McLennan[304]) zuerst von E. Thomson gemacht. Die Begründung liegt in der größeren Löslichkeit von Stickstoff im Blut unter Druck. Erneuerung dieses Vorschlags s. Cooke[485]) und Sayers, Jant und Hildebrand[485a]); vgl. auch die Berichte von Anonymus[485b]) und Gärtner[485c]).

Krypton und Xenon in der Röntgentechnik. Ledoux-Lebard, Lepape und Dauvillier[486]) machten den Vorschlag, Krypton und Xenon bei Röntgenaufnahmen der Atmungswege zu verwenden; denn diese Gase sind gleichzeitig schwer — haben also eine hohe Absorptionsfähigkeit für Röntgenstrahlen — und vollkommen unschädlich; Versuchsaufnahmen an einem Frosch ergaben gute Resultate.

Auf die medizinischen und sonstigen Anwendungen der Emanation kann hier nicht eingegangen werden.

Kerneigenschaften der Edelgase.

1. Kernmasse (Isotopie).

Helium.

Das Atomgewicht des Heliums beträgt nach S. 343 4,000 (O = 16); schon diese genaue Ganzzahligkeit spricht gegen die Existenz irgendwelcher Isotopen. Bei der Untersuchung im Massenspektrographen fand Aston[490], [492]) (s. auch[487]), S. 67) stets nur eine Linie, die den einfach geladenen He^+-Teilchen angehörte. Es gelang nicht (s.[492])), auch He^{++}-Teilchen (α-Teilchen) zu erzeugen, die zum genauen Vergleich des Atomgewichts von He mit demjenigen von H sehr nützlich sein könnten, da die He^{++}- und die H_2^+-Linie wegen des fast gleichen $\frac{e}{m}$ dicht nebeneinander liegen müßten. Das Nichterscheinen des He^{++} führt Aston auf den Umstand zurück, daß die zur Abtrennung des zweiten He-Elektrons notwendige Arbeit sehr hoch ist (S. 214); die doppeltgeladenen He-Atome (α-Teilchen) sollen eine besonders große Wirkungssphäre besitzen und fangen Elektronen ein, noch bevor sie den Weg durch den Kanal bis zur Meßplatte zurückgelegt haben.

Der genaue Vergleich der Atomgewichte des Heliums mit demjenigen des Wasserstoffs wurde von Aston[490]) (s.[487]), S. 63) folgendermaßen durchgeführt: Zuerst wurde das Atomgewicht des Heliums durch Vergleich des He^+ mit O^{++} und C^{++} ermittelt. Es wurde bei einem bestimmten ablenkenden Magnetfeld M eine Aufnahme der He^+-Linie gemacht und dann auf derselben Platte zwei Aufnahmen von O^{++} mit einem Magnetfeld von der Größe $(2M + a)$ und $(2M - a)$, wo a klein gegen M war. Auf diese Weise wurde die Heliumlinie zwischen zwei Sauerstofflinien „eingeklammert". Falls das Atomgewicht des Heliums, auf O bezogen, ganzzahlig ist, müßte die He^+-Linie genau in die Mitte zwischen den beiden O^{++}-Linien fallen, was auch tatsächlich der Fall war. Des weiteren wurde die Lage der He^+-Linie direkt mit dei unweit liegenden C^{++}-Linie verglichen (unter Annahme von C = 12,00). Beide Methoden ergaben für das Atomgewicht des Heliums:

Einklammern mit O^{++} He = 4,005—4,010 (O = 16)

Vergleichung mit C^{++} He = 3,994—3,996 (C = 12).

Dann wurde auf analogem Wege H^+ zwischen zwei mit etwa doppeltem Magnetfeld erzeugten He^+-Linien eingeklammert und umgekehrt. Diesmal

lagen aber die eingeklammerten Linien nicht mehr in der Mitte. (Fig. 23 b u. d); für das Atomgewicht des H, bezogen auf He = 4, erhielt man aus der Lage der H_2^+-Linie

$$H_2 = 2{,}012 \text{ bis } 2{,}018;$$

ein direkter Vergleich von H_3^+ mit He^+ lieferte

$$H_3 = 3{,}021 \text{ bis } 3{,}030.$$

Es ist also im Mittel

$$He = 4{,}00 \quad (O = 16)$$
$$\text{und } H = 1{,}008 \quad (He = 4)$$

in voller Übereinstimmung mit den Resultaten der üblichen Atomgewichtsbestimmungen. Neuerdings wiederholte Costa[493]) dieselben Versuche mit noch höherer Genauigkeit und fand $He^+ : H^+ = 4{,}000 : 1{,}0074$; das ergibt für das Atomgewicht des neutralen Wasserstoffs $1{,}0079 \mp 0{,}0005$. Die Un-

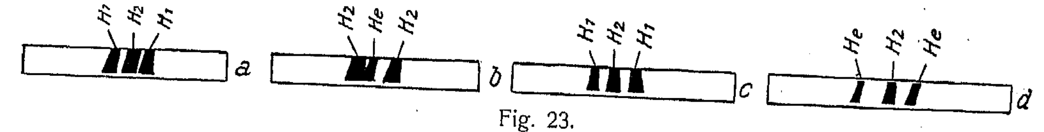


Fig. 23.

ganzzahligkeit des Atomgewichtsverhältnisses He : H kann also nicht auf das Vorhandensein irgendwelcher Isotopen zurückgeführt werden; vielmehr entspricht das empirische Atomgewichtsverhältnis 4 : 1,008 genau dem wahren Verhältnis der Massen jedes einzelnen He-Kerns zu jedem einzelnen H-Kern. Nach Costa[493]) ist auch das Gewichtsverhältnis He : Li_6 nicht genau ganzzahlig, sondern beträgt 4,000 : 6,009; das „ganzzahlige" Helium steht also im System der Atomarten zwischen den beiden „unganzzahligen" Atomen H und Li_6.

Das Helium, das aus radioaktiven Mineralien oder Edelgasen gewonnen wird, ist stets eines lokalen radioaktiven Ursprungs. Aston hielt es daher für nicht unnütz, Helium verschiedenen Ursprungs gesondert auf Isotopen zu untersuchen; er fand aber[492]) im Helium aus kanadischen Erdgasen ebensowenig irgendwelche Isotopen wie im früher untersuchten Helium aus Mineralien.

In diesem Zusammenhang müssen noch die verschiedentlich ausgesprochenen Vermutungen über die Existenz von unbekannten Elementen mit einem Atomgewicht zwischen 1 (H) und 7 (Li) Erwähnung finden. Da nach unserer heutigen Auffassung des periodischen Systems zwischen H und He sowie zwischen He und Li kein freier Platz mehr bleibt, so müßten die „Elemente" mit Atomgewichten 1—7 Isotope des H, des He oder des Li sein. Da aber die Existenz solcher Elemente (Nebulium, Koronium, Geokoronium, Archonium usw.) stets nur auf Grund von Spektralbeobachtungen behauptet wurde, so ist eine solche Erklärung unzulässig, da Isotope gleiche Spektra besitzen. Es bleibt nur die Möglichkeit vorhanden, daß diese ungeklärten kosmischen Spektra tatsächlich einem der bekannten Elemente — z. B. dem Helium — angehören, und zwar nicht einem He-Isotopen, sondern dem gewöhnlichen He_4, das sich aber in einem besonders angeregten Zustand befindet (Rosseland[279])); s. S. 78.

Thomson[488]) glaubte eine Zeitlang, in seinen Kanalstrahldiagrammen Teilchen vom Atomgewicht 3 beobachtet zu haben. Später meinte Rutherford[595]), dieselben „X_3"-Teilchen als Produkte der künstlichen Atomzertrümmerung gewonnen zu haben. Bei der Bestrahlung von Sauerstoff- und Stickstoffgas mit α-Strahlen aus RaC fand er nämlich sekundäre Teilchen, die durch Atomzertrümmerung entstanden sein müßten, nach der Helligkeit der von ihnen erzeugten Szintillationen aber keine H-Teilchen waren und nach den Ablenkungsversuchen im elektrischen und magnetischen Felde eine Ladung 2e und eine Masse von etwa 3 (3,07) besaßen. Nach den Ergebnissen späterer Untersuchungen über die Komplexität der α-Strahlung des RaC (s. S. 187) hält aber Rutherford[596, 597]) diese „X_3-Strahlen" für besonders weitreichende α-Strahlen des RaC. Kirsch und Pettersson (s. z. B. [603, 604])) meinten, in den X_3-Teilchen sekundäre, durch Atomzertrümmerung erzeugte α-Strahlen sehen zu dürfen. Die Frage hat zu einer noch nicht abgeschlossenen Diskussion Anlaß gegeben. Jedenfalls scheint die Existenz eines He-Isotopen mit dem Atomgewicht 3 jetzt von keiner Seite mehr verteidigt zu werden und ist als sehr unwahrscheinlich zu bezeichnen; darum brauchen wir auf die auf der Existenz solcher Teilchen beruhenden atomtheoretischen Spekulationen nicht einzugehen (s. z. B. Neuburger[524—526])).

Neon.

Neon war das erste inaktive Element, bei welchem die Existenz von Isotopen nachgewiesen wurde. Im November 1912 untersuchte J. J. Thomson[488]) (s. auch Aston[487]), S. 31 ff.) Kanalstrahlen in einem mit leichten Luftbestandteilen gefüllten Entladungsrohr. Die Versuchsbedingungen gestatteten, gleichgeladene Teilchen mit einer Massendifferenz von 10 Proz. voneinander zu unterscheiden. Thomson bemerkte eine Parabel, die $\frac{m}{e} = 22$ entsprach und zuerst für CO_2^{++} gehalten wurde; die Linie verschwand aber bei Kühlung mit flüssiger Luft nicht. Sie wurde dann als NeH_2^+ aufgefaßt. Sie trat in allen Ne-Proben auf, auch im reinsten, von Watson zur Atomgewichtsbestimmung verwendeten Gas. Genauere Untersuchung der Parabeln 20 und 22 zeigte, daß von Teilchen beider Art nicht nur einfach geladene, sondern auch mehrfach geladene Vertreter vorhanden waren; bis dahin waren aber von Thomson nur mehrfach geladene Atomionen und keine derartigen Molekelionen beobachtet worden; daher mußte auch das Teilchen 22 ein Atom und keine Verbindung sein; Thomson schloß auf das Vorhandensein zweier sehr ähnlicher Elemente mit Atomgewichten 20 und 22, und legte dem schwereren den Namen „Metaneon" bei. Über darauffolgende Versuche, das „Metaneon" vom Neon zu trennen s. S. 167.

Als 1919 Aston seinen Massenspektrographen aufstellte, war Neon das erste untersuchte Element. Zur Eichung wurden dem Neon 80 Proz. CO_2 beigemischt. Es wurden folgende Linien gemessen (s. [489]) sowie [487]), S. 63).

Erste Ordnung (Ne^+)		Zweite Ordnung (Ne^{++})	
19,97	22,00	10,00	10,99
19,97	22,00	9,99	11,01

Das Intensitätsverhältnis betrug etwa 9:1, was ein mittleres Atomgewicht von 20,2 ergibt, in Übereinstimmung mit dem empirischen Atomgewicht des Neons.

Auf einigen sehr klaren Platten schien eine schwache Linie bei 21 bemerkbar zu sein; Aston[487]), S. 65, meint aber, sie rühre wahrscheinlich nicht von einem dritten Ne-Isotopen, sondern von dem Hydrid $Ne_{20}H^+$ her.

Argon.

Auf einer mit CO_2-CH_4-Gemisch geeichten Platte fand Aston [[490]) und [487]), S. 66], die Linien $\frac{m}{e} = 40$ (erste Ordnung, Ar^+), 20 (zweite Ordnung, Ar^{++}) und 13,33 (dritte Ordnung, Ar^{+++}). Die Lage der letzten Linie konnte besonders genau ausgemessen werden; auf diese Weise wurde die Masse der betreffenden Atome zu $40{,}00 \mp 0{,}02$ bestimmt. In erster Ordnung zeigte sich eine weitere schwache Linie bei 36; entsprechende Linien zweiter und dritter Ordnung (18 und 12) waren durch H_2O^+ und C^+ verdeckt. Die Intensitäten von 40 und 36 standen in einem konstanten Verhältnis, was die Zugehörigkeit der Teilchen 36 zum Argon bewies. 3 Proz. von Ar_{36} in Ar_{40} genügen, um das mittlere Atomgewicht des Isotopengemischs gleich dem empirischen Atomgewicht des Argons (39,9) zu machen.

Krypton.

Die Reste von der Verdampfung einer größeren Menge flüssiger Luft zeigten im Massenspektrographen starke Linien 80, 82, 83, 84 und 86, sowie eine schwache Linie bei 78; alle Linien waren auch in zweiter Ordnung sichtbar, was einen Vergleich mit Ar_{40}^+ ermöglichte, sowie in dritter Ordnung, die zum Vergleich mit N_2 und CO^+ dienen konnte [[490]), sowie [487]) S. 70]. Krypton war das erste Element, bei dem Isotope mit einer Atomgewichtsdifferenz 1 (82, 83, 84) gefunden wurden. Die Reihenfolge der Intensitäten ist 84, 86, 83, 82, 80, 78 (s. Fig. 24); das aus ihrem Verhältnis berechnete mittlere Atomgewicht des Isotopengemisches beträgt $83{,}5 \mp 0{,}3$; es liegt hier eine bis jetzt ungeklärte Abweichung von dem empirisch gefundenen Atomgewicht des Kryptons (82,92) vor, die 0,6 Einheiten (0,72 Proz.) beträgt und die Grenzen der Meßgenauigkeit übersteigt.

Xenon.

In der ersten Untersuchung[490]) verwandte Aston ein Gasgemisch, das nur wenig X enthielt; die Resultate waren entsprechend ungenau. Nach der Darstellung einer reineren X-Probe fand Aston[491]) (s. a.[487]), S. 71) im Massenspektrum starke Linien bei 129, 131, 132, 134 und 136 und eine schwache bei 128; zwischen 129 und 131 war eine schwache Schwärzung bemerkbar. Später stellte Aston noch größere Mengen Xenon dar (s. S. 106); bei ihrer Untersuchung fand er [[492]), s. auch [77])] die schwachen Komponenten 128 und 130 bestätigt, und entdeckte außerdem noch zwei neue, noch schwächere Komponenten 124 und 126; ihre Menge betrug $< 0{,}1$ Proz. des Isotopengemischs. Die Reihenfolge der Intensitäten ist 129, 132, 131, 134, 136, 128, 130, 126, 124; das mittlere Atomgewicht berechnet sich zu $131{,}3 \mp 0{,}3$; auch hier besteht eine unerklärte Abweichung von dem empirischen

Atomgewicht des Xenons X = 130,2 (S. 343), die 1,1 Einheiten (0,85 Proz.) beträgt.

Der Vergleich der X-Linien mit den benachbarten Sn-Linien zeigte, daß die Massen der Isotopen des einen von diesen beiden Elementen, auf O = 16 bezogen, nicht genau ganzzahlig sein können; Aston[492]) meint, daß dieses eher bei den Sn-Isotopen als bei X-Isotopen der Fall sei.

Emanationen.

Die drei bekannten radioaktiven Emanationen — RaEm, ThEm und AcEm — sind untereinander isotop. Die Kernmasse der RaEm berechnet sich aus dem radioaktiven Verschiebungssatz zu 222,0, diejenige der ThEm zu 220; die Kernmasse der AcEm ist noch nicht genau bekannt (218?). Von einem mittleren Atomgewicht der Emanation kann nicht gesprochen werden, da die drei Emanationen in wechselndem Verhältnis auftreten und infolge der Verschiedenheit ihres Ursprungs und ihrer Lebensdauer leicht voneinander getrennt dargestellt werden können.

Es wäre denkbar, daß außer den drei radioaktiven Isotopen die Emanation noch inaktive besitzt. Über die Versuche, ein solches schweres Edelgas in der Luft nachzuweisen, wurde schon im ersten Kapitel (S. 9) berichtet. Durch die Ergebnisse der massenspektrographischen Untersuchung des Xenons durch Aston[77]) ist bewiesen, daß sich Edelgasatome von der Masse 210—230 in der Luft sicher nicht in einer Konzentration von $1:5 \cdot 10^{14}$, wahrscheinlich aber auch nicht in einer solchen von $1:1 \cdot 10^{15}$ vorfinden.

Zusammenstellung.

Es sind also bis jetzt folgende Edelgasisotope bekannt:

He	4.
Ne	20, 22.
Ar	36, 40.
Kr	78, 80, 82, 83, 84, 86.
X	124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134, 136.
Em	220, 222 (218?).

Das Gesetz des Überwiegens der geraden Atomzahlen (Aston[487]), S. 111) zeigt sich bei den Edelgasen in besonders auffallender Form: zwanzig geraden Atomzahlen stehen nur drei ungerade gegenüber.

Fig. 24 zeigt anschaulich die Ne-, Kr- und X-Isotopen (schwarz) sowie die Isotopen der Nachbarelemente (Alkalimetalle weiß, Halogene schraffiert). Die sehr schwachen Xenonisotopen 124 und 126 (S. 165) sind noch nicht berücksichtigt. Auffallend ist es, daß die Isotopen der Edelgase mit denen ihrer Nachbarn in keinem Fall isobar sind; wohl aber mit denen der um zwei Stellen entfernten Elemente: so entspricht dem Kr_{86} ein Sr_{86}, dem X_{126} und X_{128} ein Te_{126} und ein Te_{128} und dem X_{136} ein Ba_{136}.

Über die Versuche, viele Spektrallinien im optischen Spektrum — u. a. auch beim Ne und Ar — auf die Existenz von Isotopen zurückzuführen, siehe bei Nagaoka und Sigiura[497, 498]); die Hypothese von Nagaoka und Sigiura hat aber keine Annahme gefunden.

Demgegenüber ist der feinere spektroskopische Nachweis von Ne-Isotopen nach Hansen[907c]) wohl theoretisch einwandfrei. Er beruht auf der Tatsache, daß in die Formel jeder Spektralserie die Rydbergsche Konstante R (S. 197) eingeht, die durch Gleichung (2) S. 215 gegeben wird, also im Korrektionsglied das Atomgewicht M enthält. R ist also etwa für Ne_{20}

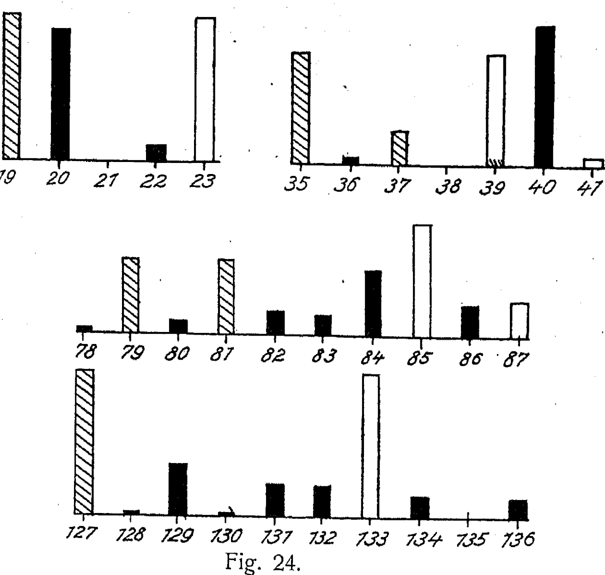


Fig. 24.

und Ne_{22} verschieden, dementsprechend muß jede Neonlinie ein sehr feines Dublett sein. Hansen fand tatsächlich bei einer Reihe von Ne-Linien sehr feine „Satelliten" („Termaufspaltung" — s. S. 195 ff. — etwa 0,05 bis 0,07 cm^{-1} bei den 2s-Termen), die er dem Ne_{22} zuschreibt.

Trennung der Isotopen.

Als J. J. Thomson das „Metaneon" (also Ne_{22}) entdeckte, versuchte Aston [s. [494]) und [487]), S. 37—41] das Metaneon vom Neon durch Fraktionierung zu trennen, und zwar durch Destillation, dann durch Diffusion. Nach 3000 maliger Destillation aus flüssiger Luft besaßen alle fünf erhaltenen Fraktionen immer noch dieselbe Dichte. Die fraktionierte Diffusion von 100 cm Neon durch Ton (Apparat nach Travers[280]), S. 330) lieferte nach 15 maliger Wiederholung schon zwei in der Dichte um 0,5 Proz. verschiedene Fraktionen. Weitere Versuche führten zu zwei extremen Fraktionen von 2 und 3 ccm, deren Dichte 20,15 bzw. 20,28 betrug (1913); dieses bleibt bis jetzt die am weitesten gediehene Isotopentrennung auf dem Gebiete der nichtradioaktiven Elemente. Vgl. zu diesen Versuchen die theoretische Diskussion von Lindemann und Aston[495]) sowie von Harkins und Madorsky[496]).

Nach Skaupy[354, 1031]) könnte man hoffen, die Gasentmischung durch Glimmentladung (s. S. 337) zur Isotopentrennung bei den Edelgasen zu verwenden.

2. Kernbau.

Zusammensetzung des He-Kerns.

Wenn man die H-Kerne (Protonen) und die Elektronen als letzte Bausteine aller schwereren Atomkerne ansieht, so muß der He-Kern aus vier Protonen (Kernmasse 4!) und zwei Elektronen (Kernladung 2!) aufgebaut sein. Die Masse des H-Kerns beträgt (s. S. 163) 1,008; vier H-Kerne müßten also 4,032 wiegen; die Masse des He-Kerns ist aber nur 4,000. Rutherford[502]) und später Harkins und Wilson[499]) haben zur Erklärung dieser Differenz, die man als „Massendefekt" bezeichnet, eine auf der Auffassung über die Trägheit der Energie beruhende Hypothese aufgestellt. Nach dieser Hypothese ist die Entstehung eines He-Kerns aus vier H-Kernen und zwei Elektronen ein äußerst exothermer Vorgang, der mit dem Freiwerden großer Energiemengen verbunden ist. Nach Einstein entspricht dem Energieverlust $-\Delta E$ eine Massenverminderung um $-\Delta M = \frac{-\Delta E}{c^2}$, wo c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. ΔM beträgt für die Reaktion

$$4\,H^+ + 2\ominus = He^{++}$$

nach obigem 0,032 g pro Mol. Die „Wärmetönung" des Prozesses berechnet sich daraus zu

$$\Delta E = \Delta M \cdot c^2 = 2{,}88 \cdot 10^{19}\,\text{erg} = 6{,}9 \cdot 10^8\,\text{kcal}.$$

Diese Wärmetönung ist etwa zehnmillionenmal größer als diejenige gewöhnlicher chemischer Prozesse. Tolman[500]) hat diese Reaktion thermodynamisch berechnet und gefunden, daß das Gleichgewicht sogar bei einer Temperatur von 10^6 Grad und einem Druck von 10^{-100} Atmosphären vollständig auf der Seite der Heliumbildung liegen sollte, d. h. wenn diese Reaktion irgendwann mit einer merklichen Geschwindigkeit vor sich gegangen wäre, müßte aller Wasserstoff längst vollständig in Helium verwandelt sein. Tolman schließt, daß entweder diese Umwandlung auch bei höchsten kosmischen Temperaturen nicht eintritt, oder daß ihr ein dauernder Zerfall von He in 4 H die Wage hält, der aber einer großen Energiezufuhr bedarf; man müßte also z. B. an die Mitwirkung einer unbekannten, extrem kurzwelligen Strahlung denken.

Die hohe Bildungswärme des He-Kerns und seine daraus folgende Stabilität könnte sein Auftreten als Produkt des Atomzerfalls (in Gestalt von α-Teilchen) erklären.

Eddington[501]) hat auf die mögliche Rolle der He-Bildung aus Wasserstoff bei der Deckung der Wärmeverluste der kosmischen Strahler (z. B. der Sonne) hingewiesen.

Größe und Struktur des He-Kerns.

Der He-Kern ist uns in Gestalt des α-Teilchens im freien Zustande bekannt. Aus Untersuchungen über die Vorgänge beim Zusammenstoß des α-Teilchens mit anderen Kernen kann einiges über die wahrscheinlichen Dimensionen und den Bau des He-Kerns gefolgert werden.

Wenn ein α-Teilchen in der Nähe eines Atomkerns vorbeifliegt, so erfährt es eine Ablenkung, die manchmal einen sehr großen Betrag annehmen kann. Unter der Annahme, daß die Abstoßungskraft zwischen den beiden Kernen dem Coulombschen Gesetz folgt, kann man aus der Größe der Ablenkung und der ursprünglichen Geschwindigkeit des α-Teilchens auf die Entfernung der Mittelpunkte der beiden Kerne während des Zusammenstoßes schließen, und so eine obere Grenze für die Summe der Radien des α-Teilchens und des ablenkenden Atomkerns bestimmen. Rutherford[502]) und Darwin[503]) haben auf diese Weise aus den Versuchen Rutherfords über die Streuung der α-Strahlen im Wasserstoff 1914 die Beziehung

$$R_H + R_{He} < 1{,}7 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}$$

abgeleitet. (Spätere Versuche — siehe weiter unten — ergaben eine höhere Grenze.)

Wenn das α-Teilchen eine sehr starke Ablenkung erfährt, so wird gleichzeitig der angestoßene H-Kern in rasche Bewegung versetzt („natürliche H-Strahlen" — im Gegensatz zu den durch Atomzertrümmerung erzeugten „künstlichen H-Strahlen"). Rutherford[504]) hat die Zahl und Richtungsverteilung dieser Strahlen näher untersucht und mit der theoretisch (s. Darwin[503])) unter der Annahme punktförmiger Ladungen und der Gültigkeit des Coulombschen Kraftgesetzes zu erwartenden verglichen. Für „langsamere" α-Strahlen (Reichweite bis 4 cm) ergab sich eine gute Übereinstimmung; für schnelle α-Strahlen (Reichweite 7 cm) war aber die Anzahl der erzeugten H-Strahlen 30 mal höher, als die einfache Theorie erwarten ließ, und dabei wurde die überwiegende Mehrheit der H-Teilchen in der Richtung des einfallenden α-Strahles ausgeschleudert. Diese Ergebnisse ließen darauf schließen, daß mindestens einer von den beiden zusammenstoßenden Kernen keine punktförmige Ladung sei. Es lag nahe, diese komplizierte Struktur dem He-Kern zuzuschreiben. Rutherford bemerkte, daß die Vorstellung, der He-Kern hätte die Form einer geladenen Scheibe mit einem Radius von etwa $3 \cdot 10^{-13}$ cm, die sich senkrecht zu der Richtung ihrer Bewegung einstellt, die experimentellen Ergebnisse einigermaßen verständlich machen könnte.

Darwin[505]) hat diese Vorstellungen genauer verfolgt, indem er die theoretische Verteilung der H-Strahlen für verschiedene mathematisch zugängliche Modelle des α-Teilchens ableitete. Mc Auley[506]) und Chadwick und Bieler[507]) haben dann die experimentellen Untersuchungen mit verfeinerten Methoden wieder aufgenommen. Es zeigte sich, daß die zwischen dem α-Teilchen und dem H-Kern wirksame Kraft bei einer Annäherung der Zentren der beiden Teilchen auf mehr als etwa $3 \cdot 10^{-13}$ cm außerordentlich rasch zunimmt. Chadwick und Bieler meinen, daß keine räumliche Anordnung von vier H-Kernen und zwei Elektronen, die nach dem Coulombschen Gesetz wirken, ein so steiles Anwachsen der Kraft erklären könnte. Das α-Teilchen verhält sich vielmehr wie ein fester, elastischer Körper; solange die H-Kerne mit ihm nicht in Be-

rührung kommen, werden sie nur nach dem Coulombschen Gesetz abgestoßen; bei der Berührung prallen sie aber elastisch zurück. Man erhält den besten Anschluß an die Erfahrung, wenn man diesem elastischen Körper die Form zuschreibt, die ein Mittelding zwischen einer elastischen Kugel und einer elastischen Scheibe darstellt; nämlich diejenige eines elastischen Ellipsoids mit den Halbaxen von $8 \cdot 10^{-13}$ und $4 \cdot 10^{-13}$ cm, das sich in der Richtung der kleinen Axe bewegt. Dieses Modell des α-Teilchens kann aber nur realisiert sein unter der Annahme, daß der He-Kern nicht aus vier H-Kernen und zwei Elektronen besteht, oder daß die zwischen diesen Bestandteilen wirksame Kraft nicht dem Coulombschen Gesetz folgt, d. h. daß das Coulombsche Gesetz bei Annäherungen von unter 10^{-12} cm seine Gültigkeit verliert. Rutherford und seine Schüler nehmen an, zur Coulombschen Abstoßungskraft käme auf diesen Entfernungen eine mit der vierten Potenz der Entfernung veränderliche Anziehungskraft hinzu; Pettersson schlägt dagegen vor, die scheinbaren Abweichungen vom Coulombschen Gesetz durch die Induktionswirkung der zusammenstoßenden Kerne aufeinander zu erklären; über diese Frage siehe z. B. den Bericht von Pettersson und Kirsch[604]) (S. 171—178).

Weitere Spekulationen über die mutmaßlichen Dimensionen des He-Kerns findet man z. B. in den Arbeiten von Smekal[508, 509]) und von Neuburger[510]).

Aus allen beschriebenen Versuchen geht jedenfalls hervor, daß der Radius des He-Kerns etwa $5 \cdot 10^{-13}$ beträgt. Auf die Versuche, diese „subatomaren" Dimensionen des Kerns theoretisch zu erklären, können wir hier nicht ausführlich eingehen. Ein solcher Versuch wurde z. B. von Lenz[511]) unter Heranziehung der Quantentheorie unternommen. Er stellte sich den He-Kern vor als zusammengesetzt aus zwei Elektronen und vier H-Kernen, welche letztere um die Verbindungsachse der beiden Elektronen rotieren. Indem er für diese Rotation die Energiebedingung der Quantentheorie nach Bohr ansetzte, bekam er für den Bahndurchmesser etwa $5 \cdot 10^{-12}$ cm. Das so gewonnene He-Kernmodell hat zwar „subatomare" Größe, ist aber, nach obigen Resultaten Rutherfords, immer noch „zu groß" und außerdem, wie die Rechnung zeigt, nicht stabil genug; mit seiner Hilfe kann z. B. der „Massendefekt" nicht erklärt werden.

Helium als Bestandteil schwerer Atome.

Als Produkte des natürlichen Atomzerfalls sind uns He-Kerne (α-Teilchen) und Elektronen (β-Teilchen), als Produkte der künstlichen Atomzertrümmerung H-Kerne (nach Kirsch und Pettersson[599, 600, 601]) vielleicht auch α-Teilchen) bekannt. Außer dem Auftreten der He-Kerne als Zerfallsprodukte radioaktiver Stoffe sprechen noch indirekte Beweise für die Vermutung, daß Heliumkerne wesentliche Bausteine der schweren Atome darstellen — vor allem die Verbreitung von Atomarten, die sich um vier Einheiten im Atomgewicht und zwei Einheiten in der Ordnungszahl unterscheiden. An manchen Stellen im periodischen System finden sich ganze Reihen von solchen Atomarten, die sofort an radioaktive Zerfallsreihe denken lassen, so z. B. C = 12, O = 16, Ne = 20, Mg = 24, Si = 28, S = 32, Ar = 36, Ca = 40, Ca = 44, Ti = 48, V = 52, Fe = 56, Ni = 60, Zn = 64. Der Gedanke liegt nahe, die Elemente dieser Reihen miteinander in gene-

tische Beziehung zu bringen und die leichteren aus den schwereren durch eine α-Umwandlung entstanden zu denken (s. z. B. Harkins und Wilson[499]). Einen weiteren Grund zur Annahme, daß He-Kerne Bestandteile der schwereren Atome sind, bildet die Tatsache, daß die Gewichte der „reinen" Atomarten, auf He bezogen, ganzzahlig sind — während sie, auf H=1 bezogen, viel stärkere Abweichungen von der Ganzzahligkeit aufweisen. Die hohe Wärmetönung des Vorganges $4H^+ + 2\ominus = He^{++}$ scheint also bei der Bildung schwerer Atomkerne nicht wiederzukehren. Es existieren also keine weiteren Gebilde, die ebenso stabil wären wie der He-Kern. Wenn man die Atome mit höherem Atomgewicht direkt aus „freien" H-Kernen und Elektronen aufgebaut denken wollte, so müßte man annehmen, daß bei der Entstehung dieser Kerne stets genau dieselbe prozentuale Massenabnahme (0,77 Proz.) stattfindet wie bei der Bildung eines Heliumkerns, was äußerst unwahrscheinlich ist. Viel verständlicher scheint die Annahme, daß die große Massenabnahme nur einmal, bei der Bildung des He-Kerns, auftritt und daß der weitere Aufbau wesentlich mit Hilfe der He-Kerne erfolgt, wobei die Bildungswärme verhältnismäßig gering ist und zu keiner weiteren bedeutenden Massenabnahme führt. Die geringen Abweichungen von der Ganzzahligkeit, die Aston bei einigen schweren Atomen (z. B. Sn) gefunden hat, können die Beweiskraft dieser Überlegungen nicht beeinflussen.

Diese drei Gründe — Auftreten der Heliumkerne beim radioaktiven Zerfall, Wiederholung der Differenz 4 im periodischen System und die Ganzzahligkeit der auf He=4 bezogenen Atomgewichte reiner Atomarten — haben zur Folge gehabt, daß man sich die schweren Atomkerne vorwiegend aus Heliumkernen aufgebaut vorzustellen geneigt war (Harkins und Wilson[499]), Harkins[512, 513, 514]), Kossel[518])). Die Atomarten, deren Gewicht durch vier teilbar ist, sollten ausschließlich aus He-Kernen bestehen, während solche mit den Gewichten $4n+a$ (n = ganze Zahl, $a = 1$, 2 oder 3) noch ein, zwei oder drei „freie" H-Kerne enthalten sollten; nach Harkins und Wilson[499]) vornehmlich in Form von H_3-Komplexen. (Über die Teilnahme von „X_3"-Teilchen — also eines He-Isotops mit der Masse 3 — am Aufbau der höheren Kerne vgl. S. 164.) Nach Rutherford und Chadwick (s. z. B.[604]), S. 174) sollen die „freien" H-Kerne nicht zum eigentlichen Kern gehören, sondern ihn in nächster Nähe als „Satelliten" umkreisen. Die ersten Atomzertrümmerungsversuche von Rutherford und Chadwick schienen diese Auffassung insofern zu bestätigen, als die Ausstoßung von „künstlichen" H-Kernen zunächst nur bei Atomen mit den Gewichten von der Form $4n+a$ beobachtet werden konnte, während solche mit den Atomgewichten $4n$ scheinbar unzertrümmert blieben. Spätere Versuche von Kirsch und Pettersson[599—601]) zeigten aber, daß auch die „$4n$-Atome" zertrümmerbar sind und dabei ebenfalls H-Kerne, wenn auch solche von kürzerer Reichweite, liefern. Ihr Aufbau ausschließlich aus He-Kernen scheint also zweifelhaft zu sein, wenn man nicht annimmt, daß auch der He-Kern durch α-Strahlen zerlegt werden kann. Allerdings hätte nach der Massendefekthypothese eine vollständige Zerlegung des Heliumkerns etwa 3mal mehr Energie verlangt als sie die schnellsten uns zur Verfügung stehenden α-Strahlen besitzen; die Wirkung eines α-Teilchens könnte aber in der Abtrennung von nur einem der vier H-Kerne bestehen, und von der dazu notwendigen Energie ist uns nichts bekannt.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß die Zusammensetzung der Atomkerne höherer Ordnungszahl aus He-Kernen zwar plausibel erscheint, aber keinesfalls sicher ist. Wir werden daher auf genauere Beschreibung der zahlreichen ins einzelne gehenden Atomkernmodelle, die He-Kerne als Bausteine verwenden oder die radioaktiven Zerfallsreihen durch das ganze periodische System zu verfolgen versuchen, nicht näher eingehen (s. Literaturverzeichnis[499, 512—522, 524—526])).

Meitner[523]) (s. a.[527]), S. 127) hat darauf aufmerksam gemacht, daß in den radioaktiven Zerfallsreihen auf eine α-Umwandlung oft zwei β-Umwandlungen folgen oder umgekehrt. Daraus kann man schließen, daß im Kern der radioaktiven Elemente ein Teil der Heliumkerne in einer engeren Verbindung mit je zwei Elektronen steht, so daß, wenn einer von den Bestandteilen dieser Gebilde ($\alpha + \beta + \beta$) aus dem Atom entweicht, auch die Lage der beiden andern instabil wird; die He-Kerne, die in solchem „neutralisierten" Zustande im Kern vorhanden sein sollten, bezeichnet Meitner als α'-Teilchen.

Für die Annahme, daß He-Kerne beim Aufbau der schwereren Edelgasatome irgendeine besondere Rolle spielen, wie dies früher z. B. Ramsay[591]) annahm, liegen zur Zeit keine Gründe vor.

3. Natürliche Kernumwandlung.

Von den Edelgasen spielen zwei — das Helium und die Emanation — eine wichtige Rolle bei den radioaktiven Vorgängen; das erste als ein Endprodukt, das zweite als ein Zwischenglied des radioaktiven Zerfalls. Andere Edelgase sind weder selbst radioaktiv (s. z. B. Versuche von Ramsay und Soddy[529]), noch bilden sie sich beim radioaktiven Zerfall anderer Elemente. (Über anders lautende Befunde Ramsays und seiner Mitarbeiter s. S. 184.)

Helium wird von allen α-strahlenden radioaktiven Stoffen gebildet; als solche sind zur Zeit bekannt:

Uran-Radiumreihe: UI, UII, Io, Ra, RaEm, RaA, RaC, RaC′, RaF (Po).

Actiniumreihe: Pa, RaAc, AcX, AcEm, AcA, AcC, AcC′.

Thoriumreihe: Th, RaTh, ThX, ThEm, ThA, ThC, ThC′.

Also im ganzen 23 Atomarten.

Die Emanationen haben als Muttersubstanzen die drei Ra-Isotopen Ra, AcX und ThX und ergeben bei ihrem Zerfall die drei Poloniumisotopen RaA, AcA und ThA.

I. Heliumbildung durch radioaktiven Zerfall.

Nachweis.

In allen Uranmineralien kommt Helium vor (S. 52ff.); als Rutherford und Soddy 1902 ihre Theorie des radioaktiven Zerfalls entwickelten, äußerten sie die Vermutung (s. [65], S. 582), Helium sei in diesen Mineralien als Produkt der radioaktiven Umwandlungen entstanden. Diese Vermutung wurde 1903 von Ramsay und Soddy[529, 530]) experimentell bestätigt. Sie haben ein mehrere Monate altes $RaBr_2$-Präparat in Wasser gelöst und die dabei entwickelten Gase gesammelt. Nach Absorption des H_2 und O_2 mit Cu und CuO und Ausfrieren mit flüssiger Luft traten im Spektrum des Gases die Heliumlinien deutlich auf. Ramsay und Soddy zeigten des weiteren, daß auch in der RaEm nach einer 4 tägigen Aufbewahrung Heliumlinien auftreten. Spätere Versuche — z. B. diejenigen von Himstedt und Meyer[533, 534]) — bewiesen, daß das aus Radioelementen gewonnene Helium sicher nicht aus radioaktiven Mineralien „verschleppt" ist; auch ist seine Bildung nicht an das Vorhandensein des Lösungsmittels gebunden. Es ist also kein „Reaktionsprodukt", sondern verdankt seine Entstehung ausschließlich der radioaktiven Umwandlung. Die experimentellen Bestätigungen der Heliumbildung durch radioaktiven Zerfall wurden bis jetzt auf folgende Radioelemente ausgedehnt:

Uran-Reihe: Uran — durch Soddy[539]);
Ionium — durch Boltwood[540]);
Radium — außer durch Ramsay und Soddy[529, 530]) noch durch Dewar und Curie[531]), Indrikson[532]), Himstedt und Meyer[533, 534]), Debierne[545]), Giesel[535, 536]) und Crookes[537]);
Ra-Emanation — durch Ramsay und Soddy[529, 530]), Himstedt und Meyer[533, 534]) und Indrikson[533]);
Radium D — durch Hoffmann und Wölfl[544]), und Boltwood und Rutherford[542]);
Polonium — durch Curie und Debierne[541]) und Boltwood und Rutherford[542]);

Thorium-Reihe: Thorium — durch Soddy[538]). Ein indirekter Beweis wurde vorher von Strutt[197]) gegeben, als er bewies, daß uranfreie Thormineralien stark heliumhaltig sind;
Thorium C — durch Paneth und Peters[620]);

Actinium-Reihe: Actinium — durch Debierne[545]) und Giesel[546]).

Alle diese Elemente sind α-strahlend, mit Ausnahme des Radium D und des Actiniums. Die an älteren Präparaten dieser beiden Elemente nachgewiesene Heliumbildung ist sicher auf die Entstehung ihrer α-strahlenden Zerfallsprodukte zurückzuführen.

An radioaktiven Mineralien (Thorianit und Pechblende) hat Strutt[202, 547]) eine ständige Heliumbildung nachzuweisen vermocht.

Kalium: Über die Heliumbildung aus Kalium als Erklärung für das Auftreten des Heliums in Kalisalzen s. S. 64.

Volumetrische Bestimmung.

Bei der volumetrischen Bestimmung der Menge Helium, die in einer bestimmten Zeit von der gegebenen Menge eines Radioelements gebildet wird, treten leicht Verluste auf, die durch das Steckenbleiben von α-Teilchen in den Glaswänden oder Metallteilen hervorgerufen werden. Auf diese Weise ist es zu erklären, daß die ersten Bestimmungen dieser Art zu kleine Werte geliefert haben.

Tabelle 67 (S. 175) enthält die Zusammenstellung der Meßergebnisse.

Einen zusammenfassenden Bericht über die Versuche an Ra, Ac und Po findet man bei Debierne[550]); siehe auch Hahn[I]) (S. 121).

Nach den Gesetzen des radioaktiven Zerfalls verteilt sich die von mehreren im Gleichgewicht befindlichen radioaktiven Elementen gelieferte Heliummenge zu gleichen Teilen auf alle α-strahlende Elemente. So müssen die etwa 160 cmm He, die jährlich von 1 g Radium im Gleichgewicht mit seinen kurzlebigen Nachkommen gebildet werden, zu $^1/_4$ aus dem Ra selbst, zu $^1/_4$ aus der RaEm, zu $^1/_4$ aus RaA und zu $^1/_4$ aus RaC + RaC′ (die wegen der Verzweigung als ein Element gerechnet werden) stammen. Ebenso verteilt sich die Heliumentwicklung in der Pechblende (unter Vernachlässigung des Ac-Zweiges) gleichmäßig auf alle acht α-strahlenden Elemente der Uran-Radiumfamilie (RaC + RaC′ wieder als ein Element gerechnet); dasselbe bezieht sich auf Thorium mit seinen fünf α-strahlenden Nachkommen.

Das letzte α-strahlende Produkt des Ra-Zerfalls, das Polonium, nimmt praktisch an der He-Bildung in frischen Ra-Präparaten nicht teil, da es sich darin nur sehr langsam nachbildet. Am einfachsten liegen die Verhältnisse in reinen Po-Präparaten, da Polonium keine α-strahlenden Nachkommen mehr besitzt, so daß alles Helium von ihm selbst geliefert wird.

Tabelle 67.

Heliumbildung aus radioaktiven Elementen.

Element	Beobachter	Jahr	Menge des Elements	Menge He in ccm	Anm.
$U_I + U_{II}$	Soddy[539]	1908	1 g U	$1,1 \cdot 10^{-8}$ jährl.	1)
U mit allen Zerfallsprodukten	Strutt[547]	1910	1 g U	$9,9 \cdot 10^{-8}$ „	2)
Ra mit RaEm, RaA und RaC	Ramsay und Soddy[530]	1904	1 g Ra	$2 \cdot 10^{-2}$ „	
	Debierne[545]	1905	„	$3,3 \cdot 10^{-2}$ „	
	Dewar[548, 549]	1908/10	„	$18,2 \cdot 10^{-2}$ „	3)
	Dewar[549]	1910	„	$16,9 \cdot 10^{-2}$ „	4)
	Boltwood u. Rutherford[542]	1911	„	$15,6 \cdot 10^{-2}$ „	5)
	Dass. korrigiert [Rutherford[543]]	1914	„	$16,4 \cdot 10^{-2}$ „	6)
RaEm + RaA + RaC	Boltwood u. Rutherford[542]	1911	0,126 Curie	$2,02 \cdot 10^{-4}$ in 21 Tagen	7)
Po	Boltwood u. Rutherford[542]	1911	Eine 4,1 mg Ra entsprechende Menge	$9 \cdot 10^{-7}$ in 128 Tagen	
	Curie und Debierne[541]	1910	ca. 0,1 mg	$1,3 \cdot 10^{-3}$ in 100 Tagen	
Th	Soddy[538]	1908	1 g Th	$1 \cdot 10^{-8}$ jährl.	8)
Th mit allen Zerfallsprodukten	Strutt[547]	1910	1 g Th	$2,66 \cdot 10^{-8}$ „	9)
				$2,48 \cdot 10^{-8}$ „ .	10)

1) 1850 g U, 61 Tage Akkumulation; spektr. Schätzung. 2) $3,16 \cdot 10^{-8}$ ccm He im Jahr aus einer Pechblende mit 37,6 Proz U_3O_8 3) Bestimmung von 1908[548], korr. 1910[549]. 4) Neubestimmung 1910, mit 70 mg $RaCl_2$. 5) Best. an 192 mg Ra-Metall. 6) Korr. nach dem Ra-Standardpräparat. 7) Theor. ber. sich $2,20 \cdot 10^{-4}$. 8) $2 \cdot 10^{-10}$ g He in 203 Tagen aus 350 g Th. 9) $3,70 \cdot 10^{-8}$ ccm He jährlich aus einem Thorianit mit 24,5 Proz. U_3O_8 und 65,44 Proz. ThO_2. 10) $2,79 \cdot 10^{-8}$ ccm He jährlich aus einem Thorianit mit 13,10 Proz. U_3O_8 und 72,65 Proz. ThO_2.

Bei Versuchen, in denen die Heliumanhäufung über mehrere Monate verfolgt wird, muß aber berücksichtigt werden, daß die Menge Polonium während des Versuchs bereits merklich abnimmt.

Radioaktive Bestimmung.

1. **Identität der α-Teilchen und der Heliumkerne** (s. O. Hahn I), S. 113). Wie aus dem Verzeichnis auf S. 174 ersichtlich, ist die Heliumbildung nur an α-strahlenden Radioelementen beobachtet worden; eine scheinbare Abweichung von dieser Regel beim RaD und Ac beruht auf der allmählichen Nachbildung von α-strahlenden Nachkommen (Po, RaAc). Debierne[623]) untersuchte, ob sich Helium in verschiedenen Fällen bei radioaktiven Vorgängen in Abwesenheit von α-Strahlen bildet, kam aber zu einem negativen Ergebnis. Rutherford[551]) bestimmte 1903 durch Ablenkung im elektrischen und magnetischen Felde die spezifische Ladung $\frac{e}{m}$ für die α-Teilchen zu $6 \cdot 10^3$ el. magn. Einh. Später[552]) kam er zu einem niedrigeren Wert ($5,07 \cdot 10^3$); neuere Bestimmungen von Rutherford und Robinson[553]) lieferten einen noch kleineren Wert, nämlich

$\frac{e}{m} = 4{,}82 \cdot 10^3$. Andererseits bestimmten Rutherford und Geiger[554]) die Gesamtladung, die von einer bestimmten Ra-Menge durch α-Strahlung einer Auffangelektrode pro Zeiteinheit mitgeteilt wird. Mit Hilfe direkter Zählung von α-Teilchen (s. unten), welche Rutherford und Geiger[557]) gleichzeitig gelungen war, konnte jetzt die Ladung eines einzelnen α-Teilchens bestimmt werden; sie ergab sich zu $9{,}3 \cdot 10^{-10}$ el. st. Einh., also gleich zwei Elementarladungen ($e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$). Für die Masse m des α-Teilchens folgt unter Benutzung von

$$\frac{e}{m} = 4{,}82 \cdot 10^3 \text{ und } e = 9{,}54 \cdot 10^{-10} \text{ el. st. Einh.} = 3{,}18 \cdot 10^{-20} \text{ el. magn. Einh.}$$

$$m = 0{,}660 \cdot 10^{-23}$$

und für das „Atomgewicht" $N \cdot m = 6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 0{,}660 \cdot 10^{-23} = 4{,}00$.

α-Teilchen haben demnach die Masse 4 und die Ladung 2, sind also höchstwahrscheinlich He^{++}-Ionen.

Rutherford und Royds[555]) haben schließlich noch einen direkten Beweis für die Bildung von Heliumgas aus neutralisierten α-Teilchen geliefert, indem sie α-Strahlen durch eine dünne Glaswand in ein ausgepumptes Gefäß eintreten ließen, und im letzteren nach einiger Zeit das Auftreten der Heliumspektrallinien beobachteten.

2. **Bestimmung der Heliumentwicklung durch Zählung von α-Teilchen.** Wenn die Identität der He-Atome und der α-Teilchen festgestellt ist, so kann die Menge des von einem radioaktiven Präparat gelieferten Heliums auf verschiedene Weise radioaktiv berechnet werden. Die Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten He-Atome ist gleich der Zahl der in gleicher Zeit zerfallenden Atome des radioaktiven Elements. Wenn die Zerfallskonstante des betreffenden Elementes λ beträgt, so zerfallen pro Zeiteinheit von 1 g λ Gramme, wobei eine äquivalente He-Menge ($\lambda \cdot \frac{4}{A}$ g, wo A = Atomgewicht des zerfallenden Elements) gebildet wird. Wenn ein langlebiges Radioelement im Gleichgewicht mit seinen Tochtersubstanzen steht, so fordert das Gesetz des radioaktiven Zerfalls, wie erwähnt, daß von allen miteinander im Gleichgewicht stehenden, einer unverzweigten genetischen Reihe angehörenden α-strahlenden Elemente pro Zeiteinheit dieselbe Anzahl von Atomen zerfällt. So muß in Radiumpräparaten, die vier α-Strahler enthalten — Ra, RaEm, RaA und RaC + RaC′ (wegen der Verzweigung als ein Element gerechnet) — pro Zeiteinheit 4 mal mehr Helium entstehen, als eine entsprechende Menge radioaktiv reines Radium zu liefern imstande wäre. Man kann, statt die Heliumentwicklung von 1 g Radium zu bestimmen, diejenigen von 1 Curie RaEm messen usw.

Es ist also möglich, aus den Zerfallskonstanten die Heliumentwicklung eines Elements zu berechnen und bei Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse die Berechnung auf die ganze radioaktive Reihe auszudehnen. Alle Methoden zur Bestimmung der Zerfallskonstanten können also zur Berechnung der Heliumentwicklung dienen; wir werden hier nur auf eine Methode eingehen, weil sie erstens den Zusammenhang zwischen der Heliumentwicklung und der Zerfallsgeschwindigkeit besonders offensichtlich macht und weil sie zweitens gerade für die Bestimmung der Zerfallskon-

stanten von langlebigen Elementen — U, Th, Ra —, deren Mengen wir direkt wägen können, und auf die wir daher meist die Heliumentwicklung beziehen, von besonderer Bedeutung geworden ist. Es ist dies die Methode der direkten Zählung von α-Teilchen. Jedes α-Teilchen ruft in einer passend gebauten Ionisationskammer einen Stromstoß hervor (Rutherford und Geiger[557]); andererseits hat Regener[556]) gezeigt, daß man die von einzelnen α-Teilchen auf einem Zinksulfidschirm hervorgerufene Szintillationen zählen kann, und Rutherford und Geiger[557]) bewiesen, daß ein guter Leuchtschirm tatsächlich auf alle ihn treffende α-Strahlen „anspricht". Wir haben also in den Methoden von Rutherford und Geiger[557]) und von Regener[556]) zwei Möglichkeiten, die in der Zeiteinheit zerfallenden Atome des Radioelements und die gebildeten He-Atome unmittelbar zu zählen. Weitere Verbesserungen und Anwendungen dieser Methoden (Einführung der photographischen Registrierung usw.) finden sich in den Arbeiten von Duane[559]) Geiger und Rutherford[558, 560]), G. Hoffmann[561]), Hess und Lawson[562]), Geiger und Werner[563, 565]) (vgl. Hess und Lawson[564])); vgl. auch die Darstellung von Bothe[I]) (S. 207). Folgende Tabelle 68 enthält die Ergebnisse der Zählungen. Die Daten über Radium sind nicht an diesem Element selbst, sondern am RaC oder am RaEm + RaA + RaC gewonnen und nach S. 176 umgerechnet worden.

Tabelle 68.

Anzahl der α-Teilchen, die in 1 Sekunde von 1 g eines radioaktiven Elements ausgesandt werden (N_α).

Element	Beobachter	Jahr	Methode	N_α
Ra (im Gleichgewicht mit RaEm, RaA und RaC)	Rutherford und Geiger[557])	1908	Zählung der Stromstöße	$13{,}6 \cdot 10^{10}$
	dass., korr. durch Rutherford[543])	1914	(korr. nach dem Ra-Standard)	14,28 „
„	Hess und Lawson[562])	1918	Zählung der Stromstöße	14,88 „
„	Geiger und Werner[563])	1924	Zählung der Szintillationen	13,60 „
„	Geiger und Werner[565])	1924	Zählung der Stromstöße (photogr. Registrierung)	13,92 „
$U_I + U_{II}$	Geiger und Rutherford[558])	1910	Zählung der Szintillationen	$2{,}37 \cdot 10^4$
U + alle Zerfallsprodukte	Geiger und Rutherford[558])	1910	„	9,6 „
Th + alle Zerfallsprodukte	Geiger und Rutherford[558])	1910	„	2,7 „

Des weiteren liegt eine Bestimmung von Shenstone u. Schlundt[566]) am ThC' vor. Nach einer Umrechnung von Bothe[I]) (S. 210) beträgt hier die Zahl der α-Teilchen $2{,}89 \cdot 10^{10}$ für 1 Sek. aus einer Menge ThC', die nach der γ-Strahlung 1 g Ra entspricht.

Wenn man aus Tabelle 68 die Heliumbildung in Kubikzentimetern berechnen will, so muß die Anzahl der Atome im Kubikzentimeter (Loschmidt-

sche Zahl N_L) bekannt sein. Wenn wir $N_L = 6{,}06 \cdot 10^{23}/22{,}4 \cdot$ setzen, so erhalten wir für die Heliumentwicklung die Formel

$$V_{He} = \frac{N_\alpha}{N_L} = N_\alpha \cdot \frac{22{,}4 \cdot 10^3}{6{,}06 \cdot 10^{23}} \frac{ccm}{sec}$$

oder

$$V_{He} = 1{,}167 \cdot 10^{-12} N_\alpha \frac{ccm}{Jahr}$$

Nach dieser Formel ergeben sich die in Tabelle 69 unter „ber." angeführten Zahlen.

Tabelle 69.

Heliumbildung aus 1 g eines radioaktiven Elements in ccm jährlich (V_{He}).

Element	V_{He} (ccm)	
	ber.	beob. (Tab. 67)
Radium (in Gleichgewicht mit RaEm, RaA, RaC) $N_\alpha = 14 \cdot 10^{10}$	0,163	0,164 (B. u. R.) 0,169 (Dew.)
Uran (mit allen Nachkommen) $N_\alpha = 9{,}6 \cdot 10^4$	$11{,}2 \cdot 10^{-8}$	$9{,}9 \cdot 10^{-8}$
Thorium (mit allen Nachkommen) $N_\alpha = 2{,}7 \cdot 10^4$	$3{,}15 \cdot 10^{-8}$	$2{,}6 \cdot 10^{-8}$

Man kann natürlich auch umgekehrt aus den beobachteten Werten von V_{He} und N_α die Loschmidtsche Zahl N_L berechnen. Man erhält mit $V_{He} = 0{,}164$ ccm (Boltwood und Rutherford[542, 543])) und $N_\alpha = 14 \cdot 10^{10}$.

$$N_L = 6{,}04 \cdot 10^{23}.$$

Die Zahlen der Tabelle 68 dienen weiterhin (bei bekanntem N_α) zur Bestimmmung der Zerfallskonstanten des Ra, U und Th. Man erhält aus ihnen folgende Halbwertszeiten (St. Meyer [I]), S. 241, 248, 265).

$$T_u = 4{,}8 \cdot 10^9; \quad T_{Ra} = 1700; \quad T_{Th} = 1{,}28 \cdot 10^{10} \text{ Jahre.}$$

Wichtig ist für uns die ebenfalls auf den Zahlen der Tabelle 69 begründete Berechnung der Heliumentwicklung in Mineralien, die nach S. 61 bis 64 zur Altersbestimmung führen kann und sich wie folgt gestaltet.

Uran-Mineralien. 1 g Ra entwickelt mit 3 α-strahlenden Tochtersubstanzen nach Tabelle 69 0,164 ccm Helium jährlich. Die Gesamtheliumentwicklung der 8 α-strahlenden Glieder der Uran-Radiumreihe muß nach S. 176 0,328 ccm Helium (auf 1 g Ra im Erz) betragen. Das Verhältnis $\frac{Ra}{U}$ beträgt in Mineralien etwa $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ (St. Meyer [I]), S. 241). Auf 1 g Uran kommen also jährlich

$$0{,}328 \cdot 3{,}4 \cdot 10^{-7} = 11{,}15 \cdot 10^{-8} \text{ ccm He}$$

und auf 1 g U_3O_8:

$$11{,}15 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{3 \cdot 238}{(3 \cdot 238 + 8 \cdot 16)} = 11{,}15 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{714}{842} = 9{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ ccm He.}$$

Man kann auch von den α-Teilchenzählungen an der Pechblende selbst ausgehen, und erhält dann nach Tabelle 68 ebenfalls für 1 g U_3O_8:

$$11{,}2 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{714}{842} = 9{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ ccm Helium jährlich,}$$

während die volumetrische Bestimmung von Strutt[547]) (Tabelle 67)

$$9{,}9 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{714}{842} = 8{,}4 \cdot 10^{-8} \text{ ccm He jährlich ergab.}$$

Wir setzen daher

$$1 \cdot 10^{-7} \text{ ccm He für 1 g } U_3O_8 \text{ jährlich,}$$

oder 1 ccm Helium aus 1 g U_3O_8 in 10^7 Jahren (vgl. Hahn[1]), S. 297).

Thorium-Mineralien. Nach Tabelle 69 gilt:

$3{,}15 \cdot 10^{-8}$ ccm He jährlich aus 1 g Th mit allen Zerfallsprodukten,

d. h. $3{,}15 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{232}{264} = 2{,}8 \cdot 10^{-8} = \text{ca}\, 3 \cdot 10^{-8}$ ccm He jährlich für 1 g ThO_2 (aus der α-Teilchenzählung), oder

$$2{,}6 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{232}{264} = 2{,}3 \cdot 10^{-8} \text{ ccm He}$$ (nach den direkten Messungen Strutts[547])).

Wenn wir die radioaktiv bestimmte Zahl als richtig annehmen, so folgt

1 ccm Helium aus 1 g ThO^2 in $3{,}3 \cdot 10^7$ Jahren.

Gemischte Uran-Thoriummineralien. Wenn 1 g eines Minerals [U] g U_3O_8 und [Th] g ThO_2 enthält, so entstehen jährlich

$$(1 \cdot 10^{-7} [U] + 3 \cdot 10^{-8} [Th]) \text{ Kubikzentimeter Helium,}$$

und wenn das Mineral [He] Kubikzentimeter im Gramm enthält, so beträgt sein Alter (vgl. S. 62)

$$N = \frac{[He]}{1 \cdot 10^{-7} [U] + 3 \cdot 10^{-8} [Th]} = \frac{[He]}{1 \cdot 10^{-7} ([U] + 0{,}3 [Th])} \text{ Jahre.}$$

1 g ThO_2 ist also bei der Heliumbildung 0,3 g U_3O_8 äquivalent (Hahn[1]), S. 297).

II. Entstehung und Zerfall der Emanationen.

Entstehung der Emanationen.

Die drei radioaktiven Emanationen werden gebildet beim α-Zerfall der drei Radiumisotope Ra, AcX und ThX; über ihre Entdeckung und Darstellung vgl. S. 8 und 118. Da AcX und ThX ziemlich kurzlebig sind, so kommen als praktische Quellen der AcEm und ThEm die in den Zerfallsreihen früher stehenden langlebigen Substanzen Actinium, Thorium, Mesothorium oder Radiothorium in Frage. Die Geschwindigkeit der Emanationsbildung aus diesen ist gegeben durch die Zerfallskonstante ihrer unmittelbaren Muttersubstanz. Da für ein zerfallendes Atom ein Atom Emanation und ein Atom Helium entstehen, und beide Produkte einatomige Gase sind,

so ist das Volumen der gebildeten Emanation demjenigen des gleichzeitig aus der Muttersubstanz entstehenden Heliums gleich. Man kann daher die Geschwindigkeit der Emanationsbildung auf genau dieselbe Weise, wie diejenige der Heliumbestimmung berechnen (aus der Zerfallskonstante, durch Zählung der emittierten α-Teilchen, durch volumetrische He-Bestimmung usw.). So muß z. B. 1 g Radium, das nach Tabelle 69 $\frac{0,164}{4} = 0,041$ ccm Helium jährlich liefert, auch ebensoviel RaEm geben; pro Sekunde berechnet sich die Em-Entwicklung zu $1,30 \cdot 10^{-9}$ ccm RaEm aus 1 g Ra.

Einer unmittelbaren Messung sind die Geschwindigkeiten der Em-Bildung nicht zugänglich, da die Emanationen, im Gegensatz zum Helium, selbst rasch zerfallen. Nach einiger Zeit bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus; die Anzahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Em-Atome wird demjenigen der neu entstehenden gleich, und die Em-Menge bleibt konstant ($= V_\infty$), resp. nimmt mit dem Zerfall der Muttersubstanz ab. Die Menge V_∞ der Emanation, die mit 1 g Muttersubstanz im Gleichgewicht steht, ist eine charakteristische Konstante. Sie ist mit der Geschwindigkeit der Em-Bildung V_0 (im ccm/sec) durch die einfache Gleichung verknüpft

$$V_0 = \lambda_{Em} V_\infty; \quad V_\infty = \frac{V_0}{\lambda_{Em}}$$

wo λ_{Em} die Zerfallskonstante der Emanation bedeutet. Für AcEm und ThEm ist λ sehr groß (Tabelle 71); daher wird V_∞ sehr klein und einer direkten Messung nicht zugänglich. Dagegen ist bei der RaEm eine Isolierung und volumetrische Bestimmung der Gleichgewichtsmenge nach den S. 121—124 beschriebenen Methoden durchaus möglich. Man bezeichnet die Menge Emanation, die mit 1 g Ra im Gleichgewicht steht als 1 Curie. Folgende Tabelle 70 gibt die beobachteten Werte von 1 Curie in Kubikzentimetern wieder:

Tabelle 70.

Volumetrische Bestimmungen des Wertes von 1 Curie in ccm (V_∞).

Beobachter	Jahr	V_∞ in ccm · 10^4
Ramsay und Soddy[530])	1904	13
Cameron und Ramsay[567])	1907	70
Rutherford[568])	1908	5,9; 6,6; 5,8 (bei 16°)
Debierne[569])	1909	6,0; 5,2; 6,1; 5,9
Gray und Ramsay[1360])	1909	6,0

Wir können also setzen

$$1 \text{ Curie (beob.)} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ ccm} = 0,6 \text{ cmm}.$$

Der viel zu hohe Wert von Cameron und Ramsay[567]) erklärt sich daraus, daß die Emanation nicht genügend rein war, wie Rutherford[568]) vermutete und Gray und Ramsay[1360]) bestätigten. Cameron und Ramsay[567]) bemerkten, daß das Volumen der Emanation gleich nach der Reindarstellung starken Schwankungen unterworfen ist; oft beobachtet man eine rasche Abnahme des Volumens bis auf 50 Proz., der dann eine lang-

same Abnahme folgt, die annähernd der Geschwindigkeit der Emanationszersetzung entspricht. Cameron und Ramsay vermuteten daher eine Reaktion im Sinne $2\,Em \longrightarrow Em_2$. Rutherford[568]) zeigte aber, daß die Erscheinung mit zunehmender Reinheit der Emanation schwächer wird. Er meint daher, daß die starke Volumabnahme auf chemischen Reaktionen in den Verunreinigungen beruht, die durch die Emanation hervorgerufen werden, und hält das nach dieser Abnahme gebliebene Gasvolumen für das wahre Em-Volumen; die so gewonnenen Werte (etwa 0,6 cmm) stehen denn auch mit dem theoretischen Wert von 1 Curie in guter Übereinstimmung. Theoretisch müßte beim Zerfall der reinen Emanation das Volumen infolge der Bildung des Heliums durch die Em selbst sowie durch das entstandene RaA und (RaC + RaC′) zunehmen. Wenn statt dessen eine Volumabnahme beobachtet wird, so muß man annehmen, daß die α-Strahlen in die Gefäßwände hineingeschossen werden und darin stecken bleiben (S. 174), so daß nur wenig gasförmiges Helium auftritt.

Rutherford[568]) gibt für die Volumabnahme noch eine mögliche Erklärung an — nämlich die Bildung von „Molekelhöfen" um die unter dem Einfluß der Strahlung entstandenen Ionen.

Aus diesen Angaben erhellt, daß die volumetrische Bestimmung von 1 Curie keine hohe Genauigkeit beanspruchen kann. Genauer muß die theoretische Berechnung nach der obigen Formel $V_\infty = \frac{V_0}{\lambda}$ sein, da λ für RaEm sehr genau bekannt ist und der Wert von V_0 (s. Tabelle 69) nach zwei verschiedenen Methoden (He-Volummessung und α-Teilchenzählung) übereinstimmend zu $41 \cdot 10^{-3}$ ccm im Jahr $= 1{,}30 \cdot 10^{-9}$ ccm pro Sekunde gefunden worden ist. Man erhält also mit $\lambda = 2{,}097 \cdot 10^{-6} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$ (St. Meyer[1]), S. 275; vgl. Tabelle 71).

$$1\ \text{Curie} = V_\infty = \frac{1{,}30 \cdot 10^{-9}}{2{,}097 \cdot 10^{-6}} = 6{,}2 \cdot 10^{-4}\ \text{ccm} = 0{,}6\ \text{cmm}.$$

Zerfall der Emanationen.

Wir können auf das radioaktive Verhalten der Emanationen hier nicht ausführlich eingehen, und teilen nur die wesentlichen Daten mit. Die drei Emanationen RaEm, AcEm, ThEm zerfallen unter Aussendung von α-Strahlen; dabei bilden sich die drei Polonium-Isotope RaA, AcA, ThA, die sich an den Wänden des emanationshaltigen Gefäßes niederschlagen. Diese drei Produkte sind sehr kurzlebig (Halbwertszeiten 3,05 Min., $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Sek., 0,14 Sek.); dasselbe bezieht sich auf ihre nächsten Nachfolger, RaB, RaC, RaC′ und RaC″, sowie die entsprechenden Elemente der Ac- und Th-Reihe. Als erste langlebige Zerfallsprodukte treten in den emanationshaltigen Gefäßen die drei Bleiisotopen RaD (Halbwertszeit 16 Jahren), AcD (stabil?) und ThD (stabil) auf.

1. **Halbwertszeit T, Zerfallskonstante λ, mittlere Lebensdauer τ.** Diese drei die Stabilität des Elements charakterisierenden Größen sind miteinander verknüpft durch die Beziehungen

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0{,}6931}{T}.$$

Folgende Tabelle enthält die neuesten experimentell gefundenen Einzelwerte für T, sowie die aus den wahrscheinlichsten Mittelwerten von T berechneten Werte von τ und λ.

Tabelle 71.

Radioaktive Konstanten der Emanationen (vgl. St. Meyer I), S. 253, 263, 268, 275, 276, 277).

	Einzelwerte			Wahrsch. Mittelwerte		
	Beobachter	Jahr	T in Tagen	T	τ	λ
RaEm	M. Curie[570])	1910	3,85	3,825 d = 3,305 · 10^5 sec	5,518 d = 4,768 · 10^5 sec	0,1812 d^{-1} = 2,097 · 10^{-6} sec^{-1}
	Rutherford[571])	1911	3,846			
	Bothe und Lechner[572])	1921	3,810			
	Bothe[573])	1923	3,825			
	I. Curie und Chamié[574])	1924	3,823			
	Bastings[575])	1925	3,833			
			in sec			
ThEm	Leslie[576])	1912	54,3	54,5 sec	78,7 sec	0,0127 sec^{-1}
	Perkins[577])	1914	54,53			
	Schmid[578])	1917	54,5			
AcEm	Leslie[576])	1912	3,92	3,92 sec	5,66 sec	0,177 sec^{-1}
	Perkins[577])	1914	3,92			
	Schmid[578])	1917	3,92			

2. **Versuche, die Lebensdauer der RaEm künstlich zu beeinflussen.** Die Radiumemanation ist ein Gas und läßt sich als solches beliebig komprimieren; man kann sie auch mit einem ihrer Zerfallsprodukte — dem Helium — mischen, und untersuchen, ob die Zerfallsgeschwindigkeit sich durch Druckerhöhung oder Heliumbeimengung beeinflussen läßt. Marckwald[580]) hat die Emanation in einer Heliumatmosphäre zerfallen lassen; es konnten aber keine Anzeichen für eine Reversibilität des Zerfallsvorganges entdeckt werden. Brunner und Bekier[579]) haben dasselbe Resultat erhalten, als sie die Emanation mit viel Helium gemischt dem Einfluß elektrischer Entladungen aussetzen, d. h. den Zerfall in Anwesenheit von viel Heliumionen vor sich gehen ließen. Den Einfluß der Konzentration untersuchte Rutherford[571]) in den Grenzen 1:2000; neuerdings machte M. Curie[581]) Untersuchungen an sehr konzentrierter Emanation (0,5 Atm. Em-Druck); auch diese Versuche ergaben keine sicher nachweisbare Beeinflussung der Zerfallsgeschwindigkeit, obwohl die Emanation in einem so konzentrierten Zustand einer starken Autobombardierung durch α-, β- und γ-Strahlen ausgesetzt ist. Auch ein Einfluß der Temperatur konnte nicht gefunden werden; Makower und Russ[582]) gingen bis +1100° hinauf, Rutherford[571]) bis —183° und Curie und Kamerlingh-Onnes[583]) bis —253° hinunter.

Schließlich ist zu erwähnen, daß Adams[584]) und Moore[585]) für die in Wasser gelöste Emanation dieselbe Halbwertszeit fanden, wie für gasförmige. Wenn Wallstabe[1263a]) bei einer Lösung von Emanation in Toluol einen abweichenden Wert von λ bekam, so ist das sicher eine Folge der Ungenauigkeiten der Messung.

3. **Eigenschaften der α-Strahlung der Emanationen.** Folgende Tabelle 72 enthält die wichtigsten Konstanten:

Tabelle 72.

Eigenschaften der α-Strahlen der Emanationen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Anfangsgeschwindigkeit in cm/sec	Reichweite in Luft bei Atmosphärendruck in cm		Energie eines α-Teilchens in erg	Zahl der α-Teilchen pro sec.	Wärmeentwicklung in gcal pro Stunde		Zahl der von 1 α-Teilch. erzeugten Ionenpaare
		bei 0°	bei 15°			ber.	beob.	
RaEm	$1{,}613 \cdot 10^9$	3,907	4,122	$0{,}858 \cdot 10^{-5}$	$3{,}5 \cdot 10^{10}$ aus 1 Curie	26,5 aus 1 Curie	28,6 aus 1 Curie	$1{,}71 \cdot 10^5$
AcEm	$1{,}807 \cdot 10^9$	5,487	5,789	$1{,}078 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	$2{,}11 \cdot 10^5$
ThEm	$1{,}728 \cdot 10^9$	4,799	5,063	$0{,}985 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	$1{,}95 \cdot 10^5$

Die Zahlen der Spalte 2, 3, 4 und 9 sind der neuesten Arbeit von Geiger[589]) entnommen, die Zahl der von 1 Curie RaEm emittierten α-Teilchen der Tabelle 68. Das Produkt aus der Energie des einzelnen α-Teilchens mit der Anzahl der Teilchen gibt die Gesamtenergie der Strahlung, die bei vollständiger Absorption als Wärme zum Vorschein kommen muß. So ist die Zahl der Spalte 7 berechnet (wobei noch die Energie der Rückstoßatome des RaA berücksichtigt worden ist) (nach L. Meitner; s. [I]), Tabelle 1 auf S. 218). Die in Spalte 8 als „beobachtet" angeführte Zahl entstammt der Messung von Rutherford und Robinson[588]), denen es gelang, die Wärmeentwicklung der Emanation von derjenigen ihrer Tochtersubstanzen abzutrennen. Die Wärmeentwicklung von 1 g Ra im Gleichgewicht mit RaEm, RaA, B und C beträgt 137 cal[586]), diejenige von 1 Curie RaEm im Gleichgewicht mit RaA, B und C 114 cal[587]) in der Stunde.

Auf die verschiedenen Wirkungen der Emanationen, die auf ihrer α-Strahlung beruhen — chemische Zersetzungen und Synthesen (vgl. die Monographie von Lind[590])), Verfärbungen, Ionisation, Nebelbildung, physiologische Einwirkungen usw. — können wir an dieser Stelle nicht eingehen.

4. Künstliche Kernumwandlung.

Die Edelgaskerne unterscheiden sich nach unserer heutigen Auffassung grundsätzlich in nichts von den Kernen anderer Elemente; der Sitz der charakteristischen Edelgaseigenschaften befindet sich in der äußern Elektronenhülle. Eine besondere Rolle der Edelgaskerne beim Aufbau und bei Verwandlung der Elemente ineinander ist daher — vom Heliumkern abgesehen — nicht zu erwarten. Die gewissermaßen zufällige Tatsache, daß beim Zerfall des Radiums zwei Edelgase — RaEm und He — gebildet werden, hat aber zu einer Reihe von Untersuchungen geführt, in welchen die Bildung von Edelgasen bei künstlicher Kernumwandlung nachgewiesen werden sollte.

Die Versuche über künstliche Kernumwandlung können in vier Gruppen eingeteilt werden:

a) Untersuchungen mit radioaktiven Elementen als Energiequellen. Hierher gehören die Arbeiten von Ramsay und Cameron, aber auch die modernen Kernumwandlungsversuche von Rutherford, Chadwick, Kirsch und Pettersson.

b) Versuche, bei denen die Umwandlung durch elektrische Entladung erzielt werden sollte (Collie, Patterson, Masson; in neuerer Zeit die Versuche von Miethe).

c) Versuche, die Umwandlung durch extrem hohe Temperatur herbeizuführen (Wendt und Irion).

d) Schließlich sind noch Angaben über eine selbständige, ohne Energiezufuhr verlaufende, „katalytische" Elementumwandlung zu erwähnen.

Umwandlungen mit Hilfe radioaktiver Elemente.

1. **Versuche von Ramsay und Cameron.** W. Ramsay untersuchte in Gemeinschaft mit Cameron[591]) die chemischen Umsetzungen, die durch die Radiumemanation hervorgerufen werden. Dabei glaubte er, festgestellt zu haben, daß bei der Einwirkung von RaEm auf Wasser Neon, auf Kupfersalzlösungen Argon entstehe; im letzten Falle sollte sich gleichzeitig Lithium bilden. Bei diesen Versuchen wurde die Emanation in Wasser oder in einer gesättigten Kupfersulfat- oder -nitrat-Lösung absorbiert, und das Gemisch auf 1 Monat sich selbst überlassen. Die durch Einwirkung der Emanation entstandenen Gase (hauptsächlich H_2 und O_2 aus Wasser) wurden abgepumpt und auf übliche Weise analysiert. In dem aus reinem Wasser stammendem Gase war nach Absorption mit Holzkohle ein glänzendes Neonspektrum sichtbar, He-Linien waren nicht zu entdecken; dagegen bestand der Rest nach der Absorption an Holzkohle bei den aus der Cu-Lösung stammenden Gasen aus reinem Argon; es waren weder Ne-, noch He-Linien sichtbar. Cameron und Ramsay glaub-

ten diesen Befund dadurch erklären zu können, daß sie annahmen, Helium bilde sich bei dem Zerfall der Emanation, wenn nur Sauerstoff oder Stickstoff anwesend seien (wie dies beim Zerfall in der Luft der Fall sei); dagegen führe der Zerfall in Anwesenheit von H_2O-Molekeln zum Neon und in Anwesenheit von noch schwereren Gebilden — wie dies die Molekeln der Cu-Verbindung sind — zum Argon. Nach Cameron und Ramsay sollten also alle Edelgase untereinander in einem genetischen Zusammenhang stehen; analoge Verhältnisse vermuteten sie auch in andern Gruppen des periodischen Systems.

Bei ihrer nächsten Untersuchung über die Einwirkung der Emanation auf Wasser fanden Cameron und Ramsay[592]) Neon und Helium als Zerfallsprodukte; es wurden etwa 20 Ne-Linien im Spektrum identifiziert. Die gelbe He-Linie war im Spektrum 1,5 mal intensiver als die stärksten Ne-Linien, was einem großen He-Überschuß entspricht; die Verfasser glaubten, das He als Zerfallsprodukt der im Gasraum oberhalb der Flüssigkeit sich befindenden Emanation, das Ne als Produkt des Zerfalls der in Wasser gelösten Emanation betrachten zu dürfen. Auf die Anwesenheit von Argon, das „sicherlich in ansehnlicher Menge vorhanden war", legten Cameron und Ramsay keinen Wert, da es aus der Luft stammen könnte; „Verunreinigungen durch Spuren des letzteren waren bei der langen Dauer der Experimente schwer zu vermeiden"; die Neonmengen hielten sie aber für zu bedeutend, um auch sie auf Luftspuren zurückzuführen.

Rutherford und Royds[594]) sowie Debierne[569, 550]) fanden aber bei ihren Untersuchungen über die Radiumemanation stets nur Helium und niemals Neon als Zerfallsprodukt, auch nicht, wenn sie mit wässerigen Lösungen der Ra-Salze arbeiteten. Rutherford und Royds meinten daher, daß Neon bei Ramsays Versuchen doch aus Luftverunreinigungen stammte. Ramsay[593]) berief sich später noch auf Ergebnisse der Analyse der Quellgase von Bath (S. 38), in welchen er zusammen mit Masson[149]) eine viel höhere Neonmenge gefunden hatte, als in der Luft. Wenn dieses tatsächlich der Fall wäre, so hätte die Hypothese der radioaktiven Neonbildung (z. B. aus dem Quellwasser durch Em-Wirkung) einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewonnen; nach S. 39 ist aber die Analyse von Ramsay und Masson höchstwahrscheinlich fehlerhaft. In derselben Arbeit[593]) teilte Ramsay einen weiteren Versuch mit, in dem aus einem Gefäß mit einer Em-Menge, die 0,308 cmm Helium liefern mußte, nach 2 Jahren 0,485 cmm Gas abgepumpt wurden, das etwa $^1/_3$—$^1/_4$ Neon enthielt; da schon 0,05 cmm Neon etwa 4 ccm Luft entsprechen, so hielt es Ramsay für unmöglich, daß das Neon aus einer Luftverunreinigung stammen sollte.

Ramsay hielt auf Grund dieser Versuche die radioaktive Entstehung des Neons für bewiesen, und meinte, es könnte entweder aus der Emanation durch Zerfall, oder aus fünf Heliumatomen durch Synthese, oder, am wahrscheinlichsten, aus H_2O und α-Teilchen ($O + He = Ne$) entstehen. Nach Ramsay und Rudorf[B]) (S. 283) hielt Ramsay auch die Bildung von Xenon bei radioaktivem Zerfall für wahrscheinlich.

Auf weitere Versuche Ramsays über die Umwandlung der Elemente können wir hier nicht eingehen. Weder diese Versuche, noch diejenigen über radioaktive Bildung von Ne und Ar sind jemals von anderer Seite bestätigt worden. Es ist wohl sicher, daß es sich in allen Fällen um Verunreinigungen gehandelt hat, besonders bei den Edelgasen um eine Verun-

reinigung mit Luft. Eine verhängnisvolle Rolle spielt bei solchen Versuchen die äußerste Empfindlichkeit der Spektralanalyse für Neon und Helium, wenn alle anderen Gase durch gekühlte Holzkohle beseitigt sind.

Des weiteren sei erwähnt, daß nach unseren heutigen Auffassungen über den Aufbau der Atome eine besondere Verwandschaft zwischen den Atomkernen der Elemente, die zu einer Gruppe des periodischen Systems gehören, nicht besteht und daß deshalb auch kein enger genetischer Zusammenhang zwischen solchen Elementen zu erwarten ist.

2. **Versuche von Rutherford, Chadwick, Kirsch und Pettersson.** Was Ramsay bei seinen Versuchen vorschwebte — die Ausnutzung der ungeheuren Energie des radioaktiven Zerfalls zum Zwecke einer Elementumwandlung — wurde von Rutherford, wenn auch in einem ganz andern Maßstab, in seinen berühmten, später zusammen mit Chadwick ausgeführten Versuchen erreicht. Ein ausführliches Eingehen auf diese Untersuchungen ist hier nicht am Platze (man sehe z. B. die Darstellung bei Rutherford[598d] und Kirsch und Pettersson[602, 603, 604]), und das Wesentliche der Methode kann als allgemein bekannt vorausgesetzt werden. Wir erwähnen hier nur dasjenige, was sich auf die Edelgase bezieht.

Zertrümmerung der Atomkerne des Neons und Argons. In ihren ersten Arbeiten haben Rutherford und Chadwick die Untersuchung so geführt, daß sie verschiedene Stoffe mit α-Strahlen des RaC′ (Reichweite 7 cm) bombardierten und dann die außerhalb der Reichweite der α-Strahlen sowie der „natürlichen" H-Strahlen (etwa 30 cm) auf einem Leuchtschirm auftretende Szintillationen beobachteten; die letzten wurden hervorgerufen durch die aus zertrümmerten Atomen herausgeschossenen, weitreichenden H-Teilchen. Das Ergebnis dieser Versuche war der Nachweis der Zertrümmerung bei einer Reihe von leichten Atomkernen mit Gewichten von der Form $4n+2$ und $4n+3$; dagegen ergaben die Versuche bei Atomen von der Masse $4n$ $(n=1,2,3\ldots)$ ausnahmslos negative Resultate. Rutherford meinte daher, nur diejenigen Atome erleiden künstliche Umwandlung, die nicht ausschließlich aus He-Kernen aufgebaut sind, sondern noch lose gebundene Protonen (als „Satellite") enthalten. Von diesem Standpunkte aus war bei den meisten Edelgasisotopen (He, Ne_{20}, Ar_{36}, Ar_{40}) keine Atomzertrümmerung zu erwarten. Später arbeiteten aber Kirsch und Pettersson sowie, unabhängig davon, Rutherford und Chadwick eine Methode aus, welche auch Atomtrümmer zu entdecken gestattete, deren Reichweite diejenige der zum Bombardement verwendeten α-Teilchen nicht überstieg. Bei den nach dieser Methode ausgeführten Versuchen von Rutherford und Chadwick[598] zeigte sich nun, daß auch Neon und Argon sowie fast alle anderen leichten Elemente mit Atomgewichten von der Form $4n$ von den α-Strahlen doch zertrümmert werden können; nur die Energie der bei der Zertrümmerung herausgeschleuderten H-Teilchen ist bei ihnen verhältnismäßig klein. Die Reichweite der H-Strahlen aus Ne beträgt 16 cm, derjenigen aus Argon etwa 25 cm; die Ausbeute an zertrümmerten Atomen ist in diesem Falle ebenfalls bedeutend (um $^2/_3$ bis $^{19}/_{20}$) kleiner als bei „ungeradzahligen" Atomen.

Wenn man sich die „4n-Atome" als ausschließlich aus He-Kernen aufgebaut vorstellt, so ist ihre Zertrümmerung mit der Zerlegung eines He-Kerns identisch. Für eine vollständige Zerlegung des He-Kerns in 4 H und zwei Elektronen hätte die Energie der α-Strahlen nach der Massendefekt-

hypothese nicht ausgereicht. Wenn es sich aber nur um eine partielle Zerlegung (Abspaltung eines H-Kerns) und womöglich noch um eine Vereinigung des α-Teilchens mit dem Kernrest handelt, so können wir über die Energieverhältnisse nichts aussagen, und daher erscheint die Hypothese des Aufbaus der 4n-Atome aus He-Kernen durch ihre Zertrümmerung erschüttert, aber nicht widerlegt. An freien He-Atomen konnten allerdings bis jetzt keine Zertrümmerungseffekte beobachtet werden (Rutherford und Chadwick[598]).

Ebenso ergebnislos blieben bis jetzt auch die Versuche an den schweren Edelgasen Krypton und Xenon (Rutherford und Chadwick l. c.) — ein Verhalten, welches demjenigen der meisten Elemente mit so hohem Atomgewicht wie Kr und X eigen ist. Irgendwelche Besonderheiten im Verhalten der Edelgase bei Atomzertrümmerungsversuchen haben sich also bis jetzt nicht gezeigt.

Bildung von Helium bei künstlicher Atomumwandlung? Heliumkerne sind die einzigen leichten Zerfallsprodukte der radioaktiven Elemente. Dagegen sind bei künstlicher Atomzertrümmerung bis jetzt nur die H-Kerne als Zertrümmerungsprodukte einwandfrei nachgewiesen worden. Rutherford (s. z. B.[595]) hat außer H-Kernen noch andere Teilchen beobachtet, die er nach den Ablenkungsversuchen für Kerne vom Atomgewicht 3 und Ladung 2, also für ein Heliumisotop (He_3 oder X_3) hielt (s. S. 164). Später (s. z. B.[596, 597]) nahm er diese Behauptung zurück und vermutete, die „X_3"-Teilchen seien nur besonders weitreichende α-Strahlen des RaC; nach Versuchen von Bates und Rogers sollte dieses Element, neben seinen „gewöhnlichen" α-Strahlen, noch eine geringe Anzahl von solchen besonders hoher Reichweite emittieren. Kirsch und Pettersson[601, 602]) leugneten aber die Existenz solch weitreichender α-Strahlen, und hielten die „X_3"-Teilchen für sekundäre α-Strahlen aus O und N, welche durch primäre α-Strahlen des RaC in den getroffenen Atomen ausgelöst wurden, d. h. sie nahmen die Bildung von Helium als Produkt der künstlichen Atomumwandlung an. Auch diese Vermutung ließ sich bis jetzt noch nicht einwandfrei beweisen (s. z. B. die letzte Zusammenstellung von Pettersson und Kirsch[604]), S. 169).

Umwandlungsversuche mit Hilfe elektrischer Entladungen.

v. Hirsch[605]) war der erste, der auf Grund indirekter Versuche eine Bildung von Helium in Entladungsröhren annahm. Ramsay[606]) gab 1907 an, daß lange Zeit im Gebrauch gewesene Röntgenröhren beim Erhitzen im Vakuum Helium abgäben. Dieses Ergebnis wurde von Piutti[607]) bestätigt. Weitere Untersuchungen gingen in zwei Richtungen: als Heliumquelle könnten entweder die dem Einfluß des Elektronenbombardements ausgesetzten festen Körper (Glaswände, Metallelektroden) oder das im Entladungsrohr vorhandene Gas in Betracht gezogen werden.

1. **Helium- und Neonbildung aus Wasserstoff?** Als Füllgas wurde hauptsächlich Wasserstoff benutzt, da Collie und Patterson[608]) in diesem Gas eine starke Neonbildung beobachtet zu haben glaubten. Die Entladungsröhre wurde mit reinstem Wasserstoff gefüllt; die Elektroden bestanden aus Aluminium und gaben an sich beim Schmelzen im Vakuum kein Neon. Die Röhre wurde in einzelnen Versuchen von Collie mit einem Ne-gefüllten oder leergepumpten Mantel umgeben, ohne daß eine

Änderung der „Ne-Ausbeute" bemerkbar wurde. Im Vakuummantel wurde merkwürdigerweise manchmal von Collie und von Patterson nach dem Versuch Helium gefunden.

In weiteren Versuchen stellten Collie und Patterson[609]) fest, daß auch bei elektrodenloser Entladung Ne aus Wasserstoff entsteht; sie konnten die Bildung der beiden Edelgase He und Ne in ein und derselben Röhre immer wieder beobachten. Schließlich beobachteten Collie und Patterson auch das Verschwinden des Wasserstoffs während der Entladung; in einem Versuch verschwanden auf diese Weise 3,6 ccm H_2. Masson[610]) bestätigte diese Resultate; er fand aber im äußeren Mantel nach der Entladung auch Wasserstoff (bis 0,3 ccm), welches anscheinend durch die Glaswand hineindiffundiert war. In gemeinsamen Versuchen von Collie, Patterson und Masson[611]) wurden alle diese Ergebnisse nochmals bestätigt, wobei die Verfasser „alle möglichen Vorsichtsmaßregeln" anwendeten; allerdings blieb der Erfolg in vielen Versuchen aus: Jedenfalls konnten, nach der Meinung der Verfasser, die positiven Ergebnisse nicht durch Verunreinigungen und auch nicht durch Diffusion des He bzw. Ne durch die Glaswände (s. S. 366 ff.) erklärt werden, da die ganze Apparatur in einzelnen Versuchen mit einem Vakuummantel umgeben wurde. Weder das Elektrodenmaterial, noch das Glas gaben beim Schmelzen im Vakuum He oder Ne ab. Nach Angaben von Ramsay und Rudorf[B]) (S. 405) glaubte Ramsay auch die Bildung von Krypton bei elektrischen Entladungen in Wasserstoff bei Anwesenheit von Selen beobachtet zu haben.

Diesen positiven Ergebnissen, die Ramsay bis zuletzt für einen einwandfreien Beweis der künstlichen Edelgasbildung hielt, stehen folgende negative gegenüber:

Lawson[612]) fand, das He und Ne sich in Pt-Elektroden okkludiert vorfinden; obwohl ihm der Beweis an Al-Elektroden nicht gelang, glaubte er dennoch in einer solchen Okklusion die Erklärung der Resultate von Collie und Patterson sehen zu dürfen.

Versuche zur unmittelbaren Nachprüfung dieser Resultate unternahm zuerst Strutt[613]). Das Ergebnis war vollständig negativ. Strutt suchte vor allem eine Verunreinigung mit atmosphärischer Luft zu vermeiden; er führte die zu analysierenden Gase nicht in pneumatische Wannen mit Quecksilber über, wie dies Collie und Patterson getan hatten, sondern analysierte sie in der Apparatur selbst; auch vermied er die Berührung der Gase mit dem Quecksilber der Pumpe, das seiner Meinung nach leicht Gasbläschen enthalten könnte. Er zeigte bei diesen Versuchen, daß bereits 0,01 ccm Luft genügen, um in dem nach Behandlung mit Holzkohle und flüssiger Luft zurückgebliebenen Gasrest ein deutliches Ne-Spektrum erkennen zu lassen; wahrscheinlich liegt aber die Grenze für die Sichtbarkeit des Ne-Spektrums noch um eine Zehnerpotenz tiefer (vgl. S. 133).

Auch Merton[614]) kam zur Vermutung, daß Luftspuren für das Auftreten der Edelgase in Entladungsröhren verantwortlich seien. Da der Spektralnachweis des Argons empfindlicher als der analoge Nachweis des Ne und He ist, so reinigte er das zu analysierende Gasgemisch nicht mit Holzkohle und flüssiger Luft (wie Collie und Strutt), sondern auf chemischem Wege, und untersuchte es auf Argon. Bei einigen Versuchen waren Spuren dieses Gases vorhanden, bei sorgfältigem Arbeiten (besondere Reinigung der Apparatur und des Quecksilbers) konnte aber nach

der Entladung gar kein Argon entdeckt werden; Helium oder Neon-Linien waren in keinem Falle sichtbar. Da Baly meinte, die Entstehung der Edelgase bei Collie und Patterson könnte auf irgendwelchen besondern Bedingungen des Stromdurchgangs beruhen, versuchte Egerton[615]) die Bedingungen des Stromdurchgangs nach Möglichkeit zu verändern, indem er verschiedene Formen der Röhren und Elektroden ausprobierte, das Material der Elektroden und die elektrischen Apparate änderte. Bei keinem Versuch konnte die Entstehung von He oder Ne beobachtet werden. Piutti und Cardoso[616]) sowie Piutti und Boggio-Lera[618, 619]) haben ihrerseits diese Versuche unter verschiedensten Bedingungen wiederholt, und konnten bei keinem der 70 Versuche im Spektrum des Gasgemisches die D_3-Linie des Heliums oder die D_5-Linie des Neons beobachten.

Schließlich fanden auch Allison und Harkins[620]) kein Helium nach Entladungen in Quecksilberdampf und Wasserstoff. Es wurden Spannungen von 42000 und 84000 Volt angewandt, wobei die feinen Zuführungsdrähte verdampften; sie gaben dabei den okkludiert gewesenen Wasserstoff frei, lieferten aber keine Spur Helium, obwohl die nach Soddy[538]) ausgeführte Prüfung noch $2 \cdot 10^{-6}$ ccm He erkennen lassen müßte. Nach 100 Entladungen in 500 ccm Wasserstoff von 40 mm Druck blieb das Ergebnis negativ. Neuerdings wiederholten Paneth, Peters und Gehlen[624a]) die Versuche der elektrischen Wasserstoffumwandlung in stiller Entladung und in einer Glimmentladung zwischen Al-Elektroden; obwohl die Nachweisempfindlichkeit dabei (s. S. 133) auf 10^{-8}—10^{-9} ccm gesteigert wurde, konnten keine Spuren von Helium entdeckt werden.

Es ist demnach kaum zu bezweifeln, daß die Ergebnisse von Collie, Patterson und Masson irrtümlich waren. Lo Surdo[1269]) glaubte, auf Grund seiner S. 367 beschriebenen Versuche behaupten zu können, daß die selektive Helium- und Neondiffusion durch Glas die wesentliche Ursache dieses Irrtums gewesen sein müßte. Wie Cardoso[617]) bemerkte, ist diese Erklärung für die Versuche mit einem Vakuummantel ungenügend. Für diesen Fall scheinen die Ergebnisse von Paneth, Peters und Günther[629a]) eine mögliche Erklärung anzudeuten (s. S. 191). Im übrigen trifft auch für diese Versuche das S. 186 über die „Überempfindlichkeit" der Spektralnalyse für Helium und Neon bei gleichzeitiger Adsorption aller andern Gase an Kohle Gesagte zu. Die Vorsichtsmaßregel von Soddy[538]) und Merton[614]), die statt Kohle Calcium zur Edelgasreinigung benutzten, um geringe Luftverunreinigungen am Argonspektrum erkennen zu können, dürfte daher von Wichtigkeit sein. Natürlich gilt dieses nur für den Fall, daß die Verunreinigung durch Undichtigkeit oder ähnliche Ursachen, nicht aber durch Diffusion durch Glas oder Quarz bedingt ist.

2. **Auftreten von Helium und Neon beim Elektronenbombardement fester Körper.** Collie und Patterson[608]) haben den Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Helium- und Neon-„Bildung" untersucht und gefunden, daß verschiedene Metalle ein verschiedenes Verhalten zeigen. J. J. Thomson[621, 488]) hat um dieselbe Zeit (1913) die Gase, die beim Elektronenbombardement fester Körper entstehen, nach der Kanalstrahlmethode analysiert. In fast allen Fällen konnte Helium, manchmal auch Neon nachgewiesen worden. Positive Resultate wurden erhalten u. a. mit Fe, Ni, Pt, Cu, Zn, Pb, sowie mit CaC_2 und vielen Salzen. Die größten Heliummengen gab Kaliumjodid — hier war die Heliumparabel stärker als beim Bombardement von heliumhaltigen radioaktiven Mineralien, wie Tho-

rianit. Die Heliumentwicklung nahm aber mit der Zeit ab. Daher deutete Thomson das Ergebnis nicht im Sinne einer Atomumwandlung, sondern als Freigabe okkludierter Gase. Strutt[613]) konnte die Heliumbildung aus Salzen beim Elektronenbombardement spektral nicht bestätigen; dagegen fand Collie[622]) wieder Neon beim Kathodenstrahlbombardement von metallischem Uran, und Collie, Patterson und Masson[611]) Helium und Neon beim Bombardement von Pt, Tl, U, KF, KCl, KJ, RbCl, Cs, CaO, B_2O_3.

Neuerdings haben Riding und Baly[624]) die Versuche von Collie und Patterson wiederholt und glauben, nachgewiesen zu haben, daß die Helium- und Neonbildung an die Anwesenheit einer Nitridschicht auf der Antikathode gebunden ist; insbesondere konnten sie diese Umwandlung an Elektroden beobachten, die mit Mg_3N_2 bedeckt waren; sie sehen darin eine Zertrümmerung des Stickstoffatoms.

Paneth, Peters und Gehlen[624a]) haben 1926 bei der Nachprüfung der Angaben von J. J. Thomson keine Heliumlinien im Spektrum der durch Elektronenbombardement freigemachten Gase nachweisen können, obwohl die Empfindlichkeit ihrer spektralen Nachweismethode derjenigen der Thomsonschen Kanalstrahlanalyse nicht nachstand.

Es ist schließlich noch zu erwähnen, daß Debierne[623]) bei Experimenten mit radioaktiven Präparaten keine Heliumbildung beobachten konnte, wenn α-Strahlen abgeschirmt und verschiedene Substanzen nur der Einwirkung von β-Strahlen ausgesetzt wurden.

Umwandlungsversuche mit Hilfe extrem hoher Temperaturen.

Anderson*) hat eine Methode angegeben, welche gestatten soll, durch plötzliche Entladung zwischen feinen Drähten in diesen Temperaturen über 20000° zu erzeugen; die Drähte zerstäuben dabei explosionsartig. Da diese Temperatur die Temperatur der Sterne übertrifft, hielten Wendt und Irion[625]) für wahrscheinlich, daß Elemente mit hohem Atomgewicht bei solchen Explosionen zerfallen müssen. Sie nahmen Versuche mit Wo-Drähten im Vakuum und in einer CO_2-Atmosphäre mit Spannungen von ungefähr 20—30000 Volt vor. Nach einer Explosion im Hochvakuum fanden sie im Entladungsrohr Gase, in deren Spektrum sie als einzige deutliche Linie die D_3-Linie des Heliums zu beobachten glaubten. Bei Versuchen in CO_2-Atmosphäre wurden die Gase nach der Explosion durch KOH geleitet und ihre Menge gemessen; der in Lauge nicht absorbierte Rest betrug 0,3—3,62 ccm (die explodierten Wo-Drähte waren 0,5—0,75 mg schwer). Bei diesen Versuchen war die Gefahr der Luftdiffusion von außen kleiner als bei Versuchen im Vakuum; dagegen konnte ein Teil des nichtabsorbierten Gases aus CO und O_2 bestehen. 10 ccm Gas wurden angesammelt und über KOH „gefunkt"; das Volumen nahm nur um 0,2 ccm ab; die Menge $CO + O_2$ betrug also nicht über 2 Proz. Der Versuch einer vollständigen Analyse von 20 ccm Gas mißlang infolge eines Unglücksfalls. Wendt und Irion berechneten, daß bei vollständiger Verwandlung von 0,7 mg Wo in Helium (Wo = 46 He) 4 ccm He entstehen müßten.

Gegenüber dieser Mitteilung, die die Verfasser selbst als vorläufig bezeichnet hatten, behauptet Smith[626]), daß bei seinen Versuchen, die teil-

*) Astrophys. J. **51**, 37 (1920).

weise in einer nach Wendt und Irion konstruierten Entladungsröhre gemacht wurden, nach der Explosion nie bedeutende Mengen Gas gebildet wurden; gewöhnlich reichte die Menge zu einer Spektraluntersuchung überhaupt nicht aus, da keine Entladung (bei Spannungen bis 60000 Volt) durchgeschickt werden konnte. In wenigen Fällen, wo die Entladung möglich war, zeigten sich im Spektrum H- und Hg-Linien, sowie Kohlenwasserstoff-Banden, niemals aber He. Ebensowenig wie Smith fanden auch Allison und Harkins[620]) Helium bei Entladungen im Vakuum zwischen Wo-Drähten bei Spannungen bis 84000 Volt. J. J. Thomson[76]) unterwarf die bei Wo-, Au- und Cu-Drahtexplosionen entstandenen Gase einer Kanalstrahlanalyse, konnte aber kein Helium finden. Schließlich haben auch Briscoe, Robinson und Stephenson[627]) den Befund von Wendt und Irion nicht bestätigen können.

Katalytische Edelgasbildung.

Im Jahre 1926 glaubten Paneth und Peters[629]) eine katalytische Heliumbildung aus Wasserstoff unter Einfluß von feinteiligem Palladium nachgewiesen zu haben. Es handelte sich um Mengen von der Größenordnung 10^{-8}—10^{-9} ccm Helium, die in dem an Palladium absorbierten und dann wieder freigemachten Wasserstoff nach S. 133 spektral nachgewiesen wurden. Da alle angewandten Materialien vorher auf das sorgfältigste auf Heliumfreiheit geprüft, die Heliumdiffusion durch erwärmtes Glas mittelst eines Vakuummantels unmöglich gemacht und die Abwesenheit von Luftverunreinigungen durch Verwerfung aller Versuche, wo neben He auch Ne auftrat, gesichert wurde, so schien keine andere Deutung, außer der Annahme einer katalytischen Heliumbildung möglich. Spätere Versuche von Paneth, Peters und Günther[629a]) offenbarten aber eine neue Fehlerquelle, die vielleicht auch in den Versuchen von Collie, Patterson u. a. eine Rolle gespielt hat: es zeigte sich nämlich, daß verschiedene Substanzen — z. B. Glas — die Helium gelöst enthalten, es in einer Wasserstoffatmosphäre ungleich leichter abgeben als etwa im Vakuum. Wasserstoff „spült" gewissermaßen das Helium aus. Substanzen, die beim Erwärmen im Vakuum als „heliumfrei" gefunden wurden, können im Wasserstoff leicht Heliummengen abgeben, die nach der empfindlichen Methode von Paneth und Peters durchaus nachweisbar sind.

Die Ergebnisse von Paneth und Peters sind geeignet, eine endgültige Klärung aller früheren sich widersprechenden Angaben über vermeintliche Heliumbildung herbeizuführen: Wo Neon gefunden wurde, handelte es sich um Luftverunreinigung. „Größere" Mengen „synthetisches" Helium sind auf fraktionierte Diffusion durch erwärmtes Glas zurückzuführen; die auch bei Anwendung von Vakuummänteln noch gefundenen minimalen Heliummengen — auf eine Verdrängung von gelöstem Helium durch Wasserstoff.

Eine zweite Angabe über eine „katalytische" Edelgasbildung wurde von Pictet, Scherrer und Helfer[628]) 1925 gemacht, und bezog sich auf eine vermeintliche Entstehung von Argon bei der Gärung von Glukose. Die bei dieser Gärung (in Anwesenheit von K-Salzen) entstandenen Gase sollten 70,2 Proz. N_2, 27,2 Proz. O_2 und 2,6 Proz. Ar enthalten. (Luft?!) (Vgl. S. 281 über die Argonauffindung in der Hefe, im Hirn und im Blut durch dieselben Verfasser.)

Atomare Eigenschaften der Edelgase.

Im vorhergehenden Hauptteil wurden die Eigenschaften der Edelgase besprochen, die in dem Aufbau und den Umwandlungen der Atomkerne begründet sind. Im Folgenden sollen die Eigenschaften, die mit dem Aufbau der äußern Elektronenhülle der Edelgasatome zusammenhängen, behandelt werden. Der Kern wird in allen folgenden Ausführungen als eine punktförmige positive Ladung betrachtet.

1. Spektrale Eigenschaften der Edelgase.

I. Einleitung.

Zu den Eigenschaften, die Rückschlüsse auf den Bau der Elektronenhülle ermöglichen, gehört zunächst die periodische Ordnung der Elemente in bezug auf ihre Valenz. Das Rutherfordsche Atommodell legt es nahe, die polare Valenzbestätigung als Aufnahme und Abgabe von Elektronen zu deuten. Von der großen Anzahl von Elektronen, die ein Atom enthält, wird von jedem Atom nur eine bestimmte Anzahl als „Valenzelektronen" abgegeben; dies zeigt, daß die Elektronen nicht gleichmäßig gebunden sind, sondern Gruppen („Schalen") bilden. Die Valenzlosigkeit der Edelgase und die Entwicklung der positiven Valenz bei den auf die Edelgase folgenden Elementen beweist, daß hinter jedem Edelgas der Ausbau einer neuen Elektronengruppe beginnt, während die Edelgase selbst nur „abgeschlossene" Gruppen enthalten. Ein ähnlicher Abschluß muß in der Mitte der langen Perioden stattfinden, worauf besonders deutlich z. B. die ausgesprochene Zweiwertigkeit von Zn und Cd hinweist.

Bindungsfestigkeit der Elektronen.

Die verschiedenen Elektronenschalen müssen sich nach der Bindungsenergie der Elektronen unterscheiden; denn die „Valenzelektronen" sind ja nichts anders als besonders locker gebundene Elektronen. Es ist nun von grundlegender Bedeutung, daß man die Bindungsenergien der einzelnen Elektronen eines Atoms unmittelbar bestimmen kann. Wenn man freie Elektronen in einem elektrischen Feld beschleunigt, so kann man ihnen eine beliebige, genau meßbare kinetische Energie erteilen und die Atome mit diesen Elektronen bombardieren. Die Wirkung eines solchen Bombardements kann man feststellen: a) nach dem Geschwindigkeitsverlust

des stoßenden Elektrons, d. h. Energieabgabe an das gestoßene Atom („unelastischer Stoß"), b) nach dem Freiwerden neuer Elektronen, die aus dem Atomverband „herausgeschossen" werden, und c) nach dem Auftreten einer Strahlung, die die angestoßenen Atome emittieren; diese Strahlung wird spektral oder photoelektrisch nachgewiesen.

Bei solchen Versuchen wurde folgende Feststellung gemacht: Das Atom vermag nur ganz bestimmte diskrete Energiemengen aufzunehmen. Wenn die stoßenden Elektronen zu langsam sind, prallen sie vollkommen elastisch ab. Bei einer bestimmten Geschwindigkeit („kritische Spannung" V_K) setzen plötzlich unelastische Stöße ein; dabei wird das Atom zum Strahlen angeregt („Anregungsspannung" V_A). Bei einer noch höheren Geschwindigkeit tritt plötzlich Ionisation auf („Ionisierungsspannung" V_J). Die Elektronengeschwindigkeit, bei der die Ionisation zuerst auftritt, bildet ein direktes Maß für die Bindungsfestigkeit des am lockersten gebundenen Elektrons. Bei einer weiteren Erhöhung der Elektronengeschwindigkeit findet man weitere „kritische Spannungen", die wiederum einer Anregung oder einer Ionisation des Atoms entsprechen; im letzten Fall werden entweder zwei locker gebundene Elektronen auf einmal abgerissen (s. z. B. S. 214), oder es wird eines der fester gebundenen Elektronen herausgeschossen. Auf diese Weise kann prinzipiell die Bindungsfestigkeit sämtlicher im Atomverband enthaltenen Elektronen unmittelbar festgestellt werden.

Die Elektronenstoßmethode führt zur Festlegung einer diskreten Reihe von Zuständen, in denen das Atom auftreten kann; jeder Zustand ist durch seine Energie charakterisiert. Die Energie ist natürlich nur bis auf eine additive Konstante bestimmt, d. h. der Nullpunkt der Energiezählung ist frei wählbar. Man wählt als Nullpunkt die Energie des neutralen Atoms in seinem unangeregten Zustand, denn dieses ist für das Atom der Zustand der kleinsten Energie. Alle andern Zustände des Atoms besitzen dann positive Energien, die einfach durch die Geschwindigkeit der zu ihrer Erzeugung notwendigen Elektronen in Volt ausgedrückt werden können. Die Angaben der „kritischen Spannungen" in Volt können ohne weiteres auf absolute Energieeinheiten umgerechnet werden.

Wenn man die Energie in Kalorien umrechnet und mit der Loschmidtschen Zahl N_L multipliziert, so erhält man die „Wärmetönungen", die der Erzeugung von 1 Gramm-Atom angeregter bzw. ionisierter Atome entsprechen müßten.

Die Umrechnung geschieht nach der Beziehung:

(1) 1 Volt entspricht $1{,}59 \cdot 10^{-12}$ erg/Atom oder 23 kcal/g-Atom.

Bohrsche Frequenzbedingung; Termsystem.

Bohrsche Frequenzbedingung. Die Elektronenstoßversuche führen zu einem weiteren äußerst wichtigen Schluß. Indem man nämlich die kritischen Spannungen, die zur Anregung des Atoms notwendig sind, mit der Schwingungszahl ν_s des vom angeregten Atom emittierten Lichtes vergleicht, findet man eine direkte Bestätigung für die von Bohr aufgestellte quantentheoretische Formel:

(2) $\nu_s = \nu \cdot c = \frac{1}{h}(W_a - W_e)$ (Bohrsche Frequenzbedingung).

(Wir bezeichnen mit ν_s die Zahl der Schwingungen für 1 Sek. [Schwingungszahl], mit ν die Zahl der Wellen für 1 cm [Wellenzahl]; c ist die Lichtgeschwindigkeit.) Diese Formel besagt, daß jeder Spektrallinie ein Übergang des Atoms aus einem Anfangszustand (Energie W_a) in einen Endzustand (Energie W_e) entspricht, so daß $W_a - W_e = h\nu_s$ ist.

Sobald die Gleichung (2) als experimentell bewiesen gelten kann, hat man neben der Elektronenstoßmethode einen neuen, viel genaueren Weg, um die Energien der verschiedenen Zustände des Atoms zu ermitteln. Jede Spektrallinie ν ergibt nämlich nach (2) eine Differenz $W_a - W_e$. Wenn ν, wie üblich, in cm^{-1} gemessen wird, so kann die Beziehung (1) durch

$$\text{(3)} \qquad 1 \text{ Volt entspricht } 8110\,\text{cm}^{-1}$$

ergänzt werden. Es gilt nun, aus der so berechneten Energiedifferenz $W_a - W_e$ die Absolutwerte der Energien W_a und W_e, bezogen auf den oben gewählten Nullpunkt, zu bestimmen. Dieses geschieht mit Hilfe der sog. Seriengesetze.

Seriengesetze. Es hat sich gezeigt, daß sämtliche Spektrallinien eines Elements sich in Linienserien einordnen lassen. Jede Linienserie wird angenähert durch die Gleichung:

$$\text{(4)} \quad \frac{1}{\lambda} = \nu = A - \frac{C}{(n+\sigma)^2} = A - T_n \quad \text{(Rydbergsche Formel)}$$

dargestellt. Man bezeichnet (4) als Serienformel. Die Wellenzahlen A und $T_n \left(= \frac{C}{(n+\sigma)^2}\right)$ nennt man Terme (konstanter Term A und Laufterm T_n); n ist eine ganze Zahl (Laufzahl), die für aufeinanderfolgende Glieder einer Serie die Werte n_0, n_0+1, $n_0+2 \cdots \infty$ (etwa $3, 4, \cdots \infty$) annimmt. A und σ („Rydberg-Korrektur") sind für die Serie charakteristische Konstanten. C hat für alle Serien eines Spektrums denselben Wert. Wie aus (4) ersichtlich, werden die Linien mit zunehmendem n immer kürzerwellig (ν wird größer); gleichzeitig wird der Abstand der Linien voneinander immer kleiner, bis sie sich bei $\nu = A$ unendlich dicht häufen; A heißt daher auch die Grenze der Serie. Mit zunehmendem n werden die Linien erfahrungsgemäß immer schwächer.

Wenn man die beiden Formeln

$$\text{(2)} \qquad \nu = \frac{W_a}{hc} - \frac{W_e}{hc} \quad \text{(Bohrsche Frequenzbedingung)}$$

und

$$\text{(4)} \qquad \nu = A - T_n .$$

vergleicht, so sieht man, daß eine von folgenden zwei Gleichungspaaren (5a) oder (5b) gelten muß:

entweder

$$\text{(5a)} \qquad W_a = A \cdot hc + \text{const}; \quad W_e = T_n \cdot hc + \text{const},$$

oder

$$\text{(5b)} \qquad W_a = -T_n \cdot hc + \text{const}; \quad W_e = -A \cdot hc + \text{const}.$$

Der Wert der additiven Konstante bleibt zunächst unbestimmt.

Um die Energien W_a und W_e aus den Termen A und T_n zu berechnen, muß also a) der Wert der Konstante in (5) bestimmt (d. h. der Nullpunkt

der Termzählung festgelegt) und b) die Wahl zwischen (5a) und (5b) getroffen werden; letzteres bedeutet, daß man sich entscheidet, ob der konstante Term A dem Anfangszustand, der Laufterm T_n dem Endzustand der Emission zuzuordnen sei oder umgekehrt. Die Entscheidung ergibt sich in folgender Weise:

Alle Absorptionslinien eines Elements bilden eine Serie (oder mehrere Serien mit gleicher Grenze A). Gemeinsam ist bei allen diesen Linien der Anfangszustand der Absorption; denn dies muß — von speziellen Fällen (S. 229) abgesehen — der unangeregte Normalzustand des Atoms sein. Wenn man dieselben Linien in Emission beobachtet, so ist das Gemeinsame an ihnen der Endzustand. Wenn wir diese Vorstellung auf andere Emissionsserien übertragen, so können wir sagen, daß alle Linien einer Serie durch einen gemeinsamen Endzustand charakterisiert sind. Der konstante Term A in (4) entspricht also dem Endzustand der Emission; von den Beziehungen (5) muß daher die zweite, (5b), gewählt werden. Man sieht aus (5b), daß die Energien und die Terme in verschiedener Richtung gezählt werden; einem größeren W entspricht ein kleineres T_n und umgekehrt.

Die Absorptionsserie gibt auch den Wert von „const." in (5b). Denn für sie ist W_e — in der oben für die Energien gewählten Zählung — gleich Null; also ist nach (5b)

$$\text{const.} = A_a \cdot h\,c,$$

wenn mit A_a die Grenze der Absorptionsserie bezeichnet wird. Somit kann aus dem konstanten Term A die Energie des gemeinsamen Endzustandes der Serie W_e, aus dem n-ten Laufterm T_n die Energie des Anfangszustandes der Emission der n-ten Serienlinie W_a berechnet werden, nach den Gleichungen

$$W_e = -A \cdot h\,c + A_a \cdot h\,c \tag{6a}$$

$$W_a = -T_n \cdot h\,c + A_a \cdot h\,c\,. \tag{6b}$$

(W, A und T nach (3) in entsprechenden Einheiten gemessen.) Demnach ergibt die Wellenzahl jeder Spektrallinie ν die beiden Energien W_a und W_e in (2), wenn die Konstanten der Serienformel (4) bekannt sind und die Grenze der Absorptionsserie A_a bestimmt ist.

Eine speziellere Vorstellung über den Mechanismus der Emission erlaubt es, die oft experimentell schwer zugängliche Größe A_a aus der Ionisierungsspannung V_J zu berechnen. Wir stellen uns vor, daß die Anregung eines Atoms in der Lockerung eines einzigen Elektrons (des Leuchtelektrons) besteht, während der Rest des Atoms (der Rumpf) im wesentlichen unverändert bleibt. Dann entspricht die Grenze der Absorptionsserie der völligen Loslösung des Leuchtelektrons vom Rumpf, unter Zurücklassung des normalen, unangeregten Atomions:

$$V_J = A_a \cdot h\,c\,. \tag{7}$$

Aus (6b) ergibt sich, daß wenn $W_a = V_J$ ist, $T_n = 0$ und nach (4) $n = \infty$ wird; d. h. der Nullpunkt der Termzählung entspricht der Ionisation.

Das Termsystem. Die Verhältnisse werden am deutlichsten durch eine graphische Darstellung. Wir stellen in Fig. 25 die verschiedenen Zustände des Atoms durch horizontale Geraden dar, deren Ordinaten den Energien

dieser Zustände entsprechen; unten, bei $W = 0$, liegt der Normalzustand, oben, bei $W = V_J$, der Zustand der Ionisation. Aus (4) ersieht man, daß die Atomzustände sich in der Nähe der Ionisation ($n = \infty$) unendlich dicht häufen. Wir können dasselbe Diagramm vom „Energieniveausystem" zum „Termsystem" des Atoms machen, wenn wir, von dem Niveau V_J als Nullpunkt ausgehend, von oben nach unten die Termskala (nach der Beziehung 1 Volt entspricht 8110 cm^{-1}) auftragen. Der Energie 0 entspricht dann der Term A_a, den man auch als „Grundterm" T_0 bezeichnet. In Fig. 25 ist eine Spektralserie (durch drei erste Linien und die Grenze A

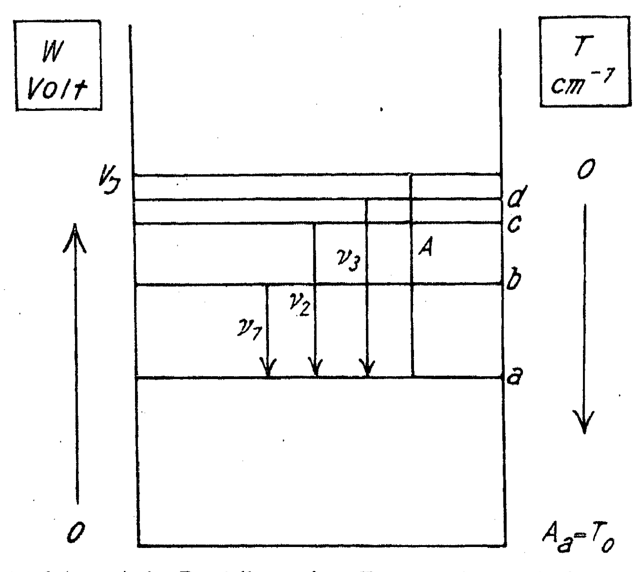


Fig. 25. Schematische Darstellung eines Term- und Energieniveausystemes.

angedeutet) eingetragen. Die Längen der vertikalen Linien ergeben nach (4) die Wellenzahlen ν der entsprechenden Linien. Diese Längen sind das experimentell Gegebene. Die Erkenntnis, daß alle Serienglieder einem gemeinsamen Endzustand entsprechen, erlaubt, die Anfangsniveaus b, c, d... in bezug auf das gemeinsame Endniveau a festzulegen. Die Kenntnis der Seriengrenze A und die Tatsache, daß diese Grenze dem Ionisationszustand entsprechen muß, gestattet dann, das gesamte Niveausystem a, b, c, d... in richtiger Höhe unter dem Ionisationsniveau V_J ($T = 0$) „aufzuhängen". Und schließlich folgt aus der Kenntnis von A_a oder V_J auch die Lage des Niveausystems über dem Nullniveau der Energie (dem Normalzustand). Nunmehr können auf der linken Skala die Absolutwerte der Energien W für den Anfangs- und Endzustand jeder Linie abgelesen werden.

Die Fig. 25 bezieht sich auf die allmähliche Anregung eines einzigen Atomelektrons. In den sog. „Bogenspektren" ist dies das am lockersten gebundene Elektron. Man kennt aber auch angeregte Atomzustände, die der Anregung eines der fester gebundenen Elektronen entsprechen (Röntgenspektren!), sowie Zustände, bei denen mehr als ein Elektron gelockert ist. Besondere Bedeutung haben praktisch die Fälle, wo ein, zwei oder mehrere

Elektronen vom Atomverband vollständig losgelöst (ionisiert) sind, während ein weiteres Elektron verschiedene Stufen der Anregung durchläuft (Funkenspektren erster, zweiter usw. Ordnung). Jeder derartige Fall führt zur Entstehung eines neuen in sich abgeschlossenen Systems der Spektrallinien — zu einem neuen Spektrum des betreffenden Atoms. In jedem solchen Spektrum sind Serien vorhanden; nur ist die Konstante C der Rydbergschen Darstellung (4) für verschiedene Spektren eines und desselben Atoms verschieden. Sie hat den kleinsten Wert für das Bogenspektrum und wächst für andere Spektren proportional Z^2, wenn Z die positive Ladung des Rumpfes bedeutet, in deren Feld sich das Leuchtelektron befindet. In den Funkenspektren erster Ordnung ist $Z=2$ (der „Rumpf" ist ein zweiwertiges Ion), in den Funkenspektren zweiter Ordnung $Z=3$ usw. Es kann also für die Terme des Bogen- und Funkenspektrums eines und desselben Atoms eine allgemeine Darstellung

$$T_n = \frac{R \cdot Z^2}{(n+\sigma)^2} \tag{8}$$

gegeben werden, wo R (Rydberg-Konstante) eine für alle Spektren eines Atoms gemeinsame Konstante bedeutet, die übrigens auch für verschiedene Atome beinahe denselben Wert hat (vgl. über R_H und R_{He} S. 216, über die beiden R_{Ne}-Werte für Ne_{20} und Ne_{22} S. 167).

Wenn man nach (4) aus jedem Spektrum des Atoms das entsprechende Termsystems berechnet, so hat jedes dieser Termsysteme einen andern Atomzustand als Nullpunkt der Termzählung; er entspricht der völligen Loslösung (Ionisation) des jeweiligen Leuchtelektrons. In dem Funkenspektrum erster Ordnung entspricht $T_n=0$ $(n=\infty)$ der doppelten Ionisation, im Röntgenspektrum der Ionisation in einer inneren Elektronenschale usw. Wenn man die zugehörigen Absorptionsgrenzen oder Ionisierungsspannungen (Doppelionisierungsspannung, Ionisierungsspannung für die Ionisierung in einer innern Schale usw.) kennt, so kann man nach (6) bzw. (7) die Energien der entsprechenden Atomzustände, bezogen auf den neutralen unangeregten Zustand als Nullpunkt, berechnen. Graphisch baut sich z. B. das Funkentermsystem einfach über dem Bogentermsystem eines Atoms auf, da ja der Zustand der höchsten Anregung des Atoms — die Ionisation — der Ausgangszustand für die Anregung des Atomions ist (vgl. auf Fig. 30 die Zustände He, He^+ und He^{++}).

Das Ergebnis ist also, daß man aus den in Serien geordneten Spektren eines Atoms einige zunächst unabhängige Termsysteme gewinnt, die man bei Kenntnis der zugehörigen Ionisierungsspannungen bzw. Absorptionsgrenzen in ein einheitliches Energieniveausystem verwandeln kann.

Die Erfahrung zeigt, daß dieselben Atomzustände bei gewissen Linien als End-, bei andern als Anfangszustände der Emission vorkommen; d. h. auch die Seriengrenzen A können in der Form (8) dargestellt werden.

Es läßt sich also die Rydbergsche Serienformel in der symmetrischen Form schreiben:

$$\nu = \frac{R Z^2}{(n_1+\sigma_1)^2} - \frac{R Z^2}{(n_2+\sigma_2^2)} = T_{n_1} - T_{n_2}. \tag{9}$$

Das Ergebnis der Serienordnung der Spektren ist also:

a) Die Zurückführung einer großen Anzahl von Spektrallinien — die alle zunächst die Bedeutung von unabhängigen Atomkonstanten bean-

spruchen — auf eine bedeutend kleinere Anzahl von unabhängigen Konstanten — der Spektralterme.

b) Die Erkenntnis, daß die Terme (bis auf einen Proportionalitätsfaktor, verschiedenen Nullpunkt und verschiedenes Vorzeichen) mit den Energien der Atome identisch sind. Das Termsystem ist also das System der Atomzustände, charakterisiert durch ihre Energien. Der „Grundterm" entspricht dem Normalzustand des Atoms, alle übrigen Terme den angeregten Zuständen.

c) Die wichtige Folgerung, daß sich alle Atomzustände in Folgen zusammenfassen lassen, deren jede durch die Gleichung (8) mit einem charakteristischen σ-Wert dargestellt wird. Die Anzahl der Zustände in jeder Folge ist unendlich; jedoch kommen praktisch nur die ersten Glieder jeder Folge in Betracht. Auch die Anzahl der Folgen ist theoretisch unbegrenzt; doch ist auch hier praktisch nur eine beschränkte Anzahl zu berücksichtigen.

Empirische Ordnung des Termsystems.

Das vollständige Termsystem eines Atoms ist der Inbegriff unserer Kenntnisse über die Anzahl und Energie der verschiedenen Zustände, in denen das Atom existieren kann. Es soll nun versucht werden, in die große Mannigfaltigkeit dieser Zustände eine Ordnung zu bringen.

Einteilung in Termfolgen. Die erste Stufe der Ordnung ist schon im vorigen Abschnitt erreicht worden, indem festgestellt wurde, daß alle Terme eines Atoms zu Folgen zusammengefaßt werden können. Jede Folge wird durch die Gleichung:

$$T_n = \frac{R Z^2}{(n + \sigma)^2} \quad (n = 1, 2, 3 \cdots) \tag{10}$$

mit einem charakteristischen σ-Wert dargestellt.

Auswahlregeln; Zuordnung der Zahlen l und j. Für die weitere Ordnung ist die Kombinationsfähigkeit der Terme maßgebend. Nach der verallgemeinerten Rydbergschen Gleichung (9) müßte nämlich jeder Kombination von zwei Termen eine Linie im Spektrum entsprechen; d. h. von jedem beliebigen Atomzustand sollte ein „spektraler Übergang" zu jedem beliebigen andern Atomzustand möglich sein. Die Erfahrung lehrt aber, daß zahlreiche Kombinationen in Wirklichkeit nicht auftreten. Bestimmte Übergänge sind also „verboten". Es zeigt sich, daß sich die Terme so ordnen lassen, daß einfache Regeln für die „Auswahl" der zulässigen Kombinationen angegeben werden können.

Die Erfahrung lehrt zunächst, das ganze Termfolgen in bezug auf Kombinationsfähigkeit sich wie ein einziger Term verhalten; d. h. die Laufzahl des Terms ist für die Zulässigkeit einer Kombination bedeutungslos.

Es müssen also nur die Termfolgen als Ganzes so geordnet werden, daß die Regeln für zulässige Kombinationen in einfacher Weise formuliert werden können. Es lassen sich Termfolgen in Gruppen derart zusammenfassen, daß die Terme einer Gruppe stets nur mit den Termen der unmittelbaren Nachbargruppe kombinieren — niemals aber mit den Termen der eigenen oder einer weiter entfernten Gruppe. Man kennt z. B.

im Neonspektrum zur Zeit 26 Termfolgen. Diese lassen sich in 3 Gruppen einteilen. Wenn man die erste mit „s", die zweite mit „p", die dritte mit „d" bezeichnet*), so ist es möglich, die 26 Termfolgen auf diese drei Gruppen so zu verteilen, daß alle im Neonspektrum vorhandenen Linien nur den Kombinationen $s \rightleftarrows p$, $p \rightleftarrows d$ entsprechen, während die Kombinationen $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$, $s \rightarrow d$ und $d \rightarrow s$ „verboten" zu sein scheinen. Eine ähnliche Ordnung kann in allen Spektren durchgeführt werden. Zur analytischen Formulierung der so gewonnenen „Auswahlregel" kann man die Buchstaben s, p, d usw. durch eine Reihe von ganzen Zahlen l (etwa $l = 0, 1, 2 \ldots$) ersetzen. Dann erhält man die „erste Auswahlregel": nur Kombinationen mit $\Delta l = \mp 1$ sind erlaubt, d. h. nur solche Übergänge von einem Atomzustand zu einem andern sind bei der Spektralemission möglich, bei denen die Zahl l um ∓ 1 verändert wird.

Damit ist eine zweite Stufe der Ordnung der Termmannigfaltigkeit erreicht: sämtliche Termfolgen sind in eine Anzahl von Gruppen zusammengefaßt, deren jede durch einen charakteristischen Wert von l gekennzeichnet ist.

Zu einer „l-Gruppe" gehört — von besonders einfachen Fällen abgesehen — eine ganze Reihe von verschiedenen Termfolgen. So enthält z. B. im Neonspektrum die Gruppe $l = 0$ vier, die Gruppe $l = 1$ zehn, die Gruppe $l = 2$ zwölf Termfolgen.

Die Regelmäßigkeiten in der Kombinationsfähigkeit der Terme gestatten aber eine noch weiter gehende Differenzierung der Termfolgen. Die oben formulierte „erste Auswahlregel" ist nämlich notwendig, aber nicht hinreichend, d. h. alle Kombinationen, die sie verbietet, treten nicht auf; aber nicht alle, die sie erlaubt, werden auch tatsächlich beobachtet. Innerhalb der durch die „l-Auswahlregel" erlaubten Kombinationen findet eine neue Auswahl statt, die wir zu einer weiteren Ordnung der Terme verwenden können. Es zeigt sich nämlich, daß man jede Gruppe von Termfolgen ($l = \text{const}$) in einige Untergruppen einteilen kann, derart, daß aus diesen Untergruppen, die man mit einer Reihe von ganzen Zahlen j (etwa $j = 0, 1, 2 \ldots$) bezeichnet, nur Terme mit gleichem oder um 1 verschiedenem j miteinander kombinieren. Man kann also eine zweite Auswahlregel formulieren:

„Zweite Auswahlregel": nur Kombinationen mit $\Delta j = \mp 1$ oder 0 sind zulässig.

Die in dieser Weise definierten „Untergruppen" von Termfolgen ($l = \text{const}$, $j = \text{const}$) bestehen in einfachen Spektren (H, He^+, Alkalimetalle) aus nur je einer Termfolge; d. h. die Charakterisierung einer Termfolge durch das Zahlenpaar (l, j) ist eindeutig. In verwickelteren Spektren, zu denen auch diejenigen der Edelgase gehören, ist dies nicht der Fall. Jede (l, j)-Untergruppe enthält hier im allgemeinen noch mehrere Termfolgen (im Heliumspektrum bis 2, im Neonspektrum bis 4). Die 12 d-Termfolgen ($l = 2$) im Neonspektrum besitzen nur fünf verschiedene j-Werte (s. Tabelle 86 auf S. 250) usw. Die Charakterisierung einer Termfolge durch das Zahlenpaar (l, j) bleibt hier also mehrdeutig.

Eine weitere Ordnung des Termsystems erweist sich aber nach der eingeschlagenen Richtung als unmöglich. Denn die beiden Auswahlregeln sind

---

*) Abkürzungen der empirischen Bezeichnungen wie „scharfe Nebenserie", „Prinzipal-(Haupt-)Serie" und „diffuse Nebenserie".

zusammen nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend. Termfolgen, die gleiches l und j haben, unterscheiden sich in bezug auf Kombinationsfähigkeit nicht mehr voneinander*).

Zusammenfassend kann man also sagen, daß man auf rein empirischer Grundlage folgende Ordnung des Termsystems erreicht hat: a) Verteilung aller Terme auf Termfolgen und b) Zusammenfassung dieser Termfolgen zu Gruppen und Untergruppen; jede Gruppe wird durch eine ganze Zahl l, jede Untergruppe durch ein Zahlenpaar (l, j) gekennzeichnet. Ein einzelner Term innerhalb der Termfolge (l, j) wird durch Hinzufügung seiner Laufzahl n charakterisiert.

Termbezeichnung durch das Zahlentripel n, l, j. Man kann also einen Term durch das Symbol

(11) $$(n\,l\,j)$$

bezeichnen. Statt der Zahl l gebraucht man in der Spektroskopie, wie schon S. 199 erwähnt, die Buchstaben s (l=0), p (l=1), d (l=2), weiterhin b (l=3), e (l=4), f (l=5) usw. Die Zahl j wird als unterer Index geschrieben. Es entstehen Termbezeichnungen, wie $2\,p_1$ oder $6\,s_0$ usw. Es ist aber zu beachten, daß diese empirischen Termbezeichnungen nur in einfach gebauten Spektren eindeutig sind, im allgemeinen aber mehrere Terme umfassen.

Spaltung der Terme im Magnetfeld; Zahl m. Erfahrungsgemäß spalten sich alle Spektrallinien im magnetischen Felde in mehrere Komponenten (Zeemann-Effekt). Nach der Bohrschen Frequenzbedingung ist die Ursache in einer Spaltung der Energieniveaus, also der Terme zu suchen. Jeder „feldfreie" Term „zerfällt" im magnetischen Feld in mehrere „magnetische" Terme. Wenn ein feldfreier Term T_{n_1} mit einem andern feldfreien Term T_{n_2} kombinieren kann, so zeigt die Erfahrung, daß nicht alle durch Zerfall von T_{n_1} entstandenen magnetischen Terme mit allen aus T_{n_2} entstandenen magnetischen Terme kombinieren. Es wird vielmehr eine neue „Auswahl" getroffen und es erweist sich als möglich, die zu einem feldfreien Term gehörigen „magnetischen Terme" mit einer ganzen Zahl m so zu numerieren, daß die

„dritte Auswahlregel": nur Kombinationen mit $\Delta m = \mp 1$ oder 0 sind zulässig

von allen „Zeemann-Komponenten" erfüllt wird.

Die Bezeichnung mit m ist insofern eindeutig, als jeder magnetische Term innerhalb eines feldfreien Terms einen eigenen m-Wert erhält. Die Mehrdeutigkeit bei der (n, l, j)-Definition von feldfreien Termen wird dadurch selbstverständlich nicht behoben.

Ein magnetischer Term wird also durch ein Zahlenquadrupel (n, l, j, m) charakterisiert. Wenn die magnetische Feldstärke abnimmt, so fließen die zu einem feldfreien (n, l, j)-Term gehörigen magnetischen Terme allmählich zusammen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, anzunehmen, daß auch im Grenzfall des Feldes Null den Termen immer noch m-Werte zugeschrieben werden können. Man stellt sich also vor, daß ein feldfreier (n, l, j)-Term in Wirklichkeit aus einigen zusammenfallenden (n, l, j, m)-Termen mit verschiedenem m-Wert bestehen; d. h. ein Atomzustand, der im Magnetfeld in *a* energetisch verschiedene Zustände zerfällt, besteht in Abwesenheit des äußern Feldes in Wirklichkeit auch aus *a* verschiedenen Zuständen gleicher Energie.

*) Eine Ausnahme bildet das Heliumspektrum, s. S. 227.

Absolutwerte von n, l, j und m. Es ist verständlich, daß die oben durchgeführte Zuordnung der vier Zahlen n, l, j und m ihre Absolutwerte vollkommen unbestimmt läßt. Die Laufzahl n wird mit Hilfe der Rydberg-Formel (8) eingeführt, die nur die Summe $(n + \sigma)$ enthält*). Für die Gültigkeit dieser Formel ist nur erforderlich, daß sich n von Term zu Term um 1 ändert. Dasselbe gilt auch für die Zahlen l, j und m; denn auch die Auswahlregeln, auf Grund derer sie eingeführt werden, beziehen sich nur auf die Differenzen Δl, Δj und Δm.

Eine rationelle Regelung der Absolutwerte von n, l, j und m kann erst auf Grund einer modellmäßigen Betrachtung gegeben werden (s. weiter unten). Wesentlich für diese Betrachtung ist aber die empirische Feststellung, daß nur die Laufzahl n innerhalb einer Termfolge (l, j, m) unendlich viel verschiedene Werte annehmen kann. Dagegen ist die Anzahl von verschiedenen l-Werten für gegebenes n, von verschiedenen j-Werten für gegebenes l und von verschiedenen m-Werten für gegebenes j in jedem Fall begrenzt.

Modellmäßige Ableitung des Termsystems für ein Elektron.

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, wie man die Termmannigfaltigkeit jedes Atoms nach vier Zahlenreihen n, l, j und m empirisch ordnen kann. Es wird nun versucht, ein Atommodell anzugeben, welches eine solche vierfache Mannigfaltigkeit von Zuständen in der richtigen Anzahl und mit richtiger Kombinationsfähigkeit deduktiv abzuleiten gestattet. Ein solches Modell hat sich allmählich aus dem Bohrschen Wasserstoff-Atommodell entwickelt. Inwieweit es den wirklichen Vorgängen im Atom entspricht, ist eine offene Frage; die neuere Quantenmechanik leugnet die Möglichkeit, diese Vorgänge vollständig durch mechanische Modelle beschreiben zu können.

Das Modell beruht auf der Quantentheorie. Die vier Größen n, l, j und m, die nur um ganze Zahlen verschiedene Werte annehmen dürfen, werden als vier „Quantenzahlen" gedeutet, d. h. die Energie des Atoms in seinen verschiedenen Zuständen wird als Funktion von vier „Wirkungsvariabeln" betrachtet, deren jede sich nur um ganze Vielfache des Planckschen „Wirkungsquantums" h ändern kann.

Wir betrachten zunächst ein einziges Elektron, welches um den punktförmigen Kern (oder Rumpf) umläuft. Nach den Grundpostulaten der Quantentheorie besitzt jede periodische Bewegung (Schwingung, Rotation usw.) eine Variable („Wirkungsvariable"), die sich nur um ganze Vielfache von h ändern kann. Wenn die Bewegung aus mehreren unabhängigen periodischen Bestandteilen zusammengesetzt ist (etwa wie die Bewegung eines Punktes auf einer an der Erdoberfläche rotierenden Kugel, der gleichzeitig an der Kugelrotation, an der Rotation der Erde um ihre Achse und an dem Umlauf der Erde um die Sonne teilnimmt), so entspricht jedem

*) Solange keine theoretische Grundlage zur Festlegung des Absolutwertes von n vorliegt, liegt es nahe, für n diejenige ganze Zahl zu wählen, die die „Korrektur" σ möglichst klein ($< 0{,}5$) macht. Dieses ist in der empirischen Spektroskopie üblich. Wir bezeichnen in weiteren Abschnitten die so definierte „Laufzahl" mit m, und behalten den Buchstaben n für die theoretisch definierte „Hauptquantenzahl" $n (= m + \text{const})$. Eine Verwechslung mit der magnetischen Quantenzahl m ist praktisch nicht zu befürchten. Vergleiche der n- und m-Werte der Ne- und Ar-Terme s. in Tabelle 85 und 96.

solchen Bestandteil eine eigene Wirkungsvariable und eine eigene „Quantenzahl", die den Wert dieser Variable in Vielfachen von h mißt.

Wenn also die Energie eines um den Kern umlaufenden Elektrons durch vier Quantenzahlen charakterisiert werden soll, so muß seine Bewegung aus vier unabhängigen periodischen Bestandteilen zusammengesetzt sein.

Hauptquantenzahl n. Eine erste Periode der Elektronenbewegung ist diejenige seines Umlaufs um den Kern auf einer Kepler-Ellipse. Dieser Bewegung entspricht der Hauptteil der Energie des Elektrons; die entsprechende „Hauptquantenzahl" n ist daher für die Termgröße in erster Reihe maßgebend. Die Zahl n kann alle Werte von $n = 1$ bis $n = \infty$ annehmen; mit zunehmendem n wird der Durchmesser der Ellipse und die Energie des Atoms immer größer, bis bei $n = \infty$ das Elektron vollständig vom Atom losgelöst wird. Die Eigenschaften der Hauptquantenzahl n sind also identisch mit denjenigen der S. 194 eingeführten „Laufzahl" n. Jetzt kann auch der Absolutwert von n theoretisch festgelegt werden (vgl. Anm. auf S. 201); die n-Reihe muß aus ganzen Zahlen bestehen und mit $n = 1$ anfangen*). Den Wert $n = 1$ erhält der tiefste Term, der im gesamten Termsystem vorhanden ist.

Die Erklärung der Quantenzahl l. Eine zweite Periode der Bewegung entsteht dadurch, daß sich die gesamte Bahn des Elektrons in ihrer Ebene langsam und gleichförmig dreht (Periheldrehung, Präzession). (Die physikalische Ursache dieser Bewegung soll hier dahingestellt bleiben.) Die Wirkungsvariable dieser Bewegung ist nach der Quantentheorie $2\pi \cdot J_b$, wo J_b das „Drehimpulsmoment" der Elektronenbahn bedeutet (gemessen durch die vom Radiusvektor für eine Zeiteinheit bestrichene Fläche, die nach dem Flächensatz eine Konstante der Bewegung ist). Die Quantenzahl, die $2\pi \cdot J_b$ in Vielfachen von h mißt, nennen wir l. Die Theorie zeigt, daß $l \leqq n$ sein muß. Erfahrungsgemäß gehören zu einem bestimmten n-Wert n verschiedene l-Werte. Man könnte also für l die ganzzahligen Werte von 1 bis n wählen, wie das zuerst Bohr getan hatte (der diese Quantenzahl mit k bezeichnete). Modellmäßig bestimmt l die kleine Achse der Ellipse, n die große. $l = n$ wäre daher eine Kreisbahn, $l = 1$ die Ellipse mit der kleinsten quantenmäßig erlaubten Exzentrizität. Es hat sich aber gezeigt, daß man nur in dem Falle zu der richtigen Termmannigfaltigkeit kommt, wenn man die l-Reihe mit $l = 0$ beginnt. Dann muß man für l ganzzahlige Werte von $l = 0$ bis $l = n - 1$ annehmen. Modellmäßig wäre $l = 0$ eine Pendelbahn, die durch den Kern hindurchgeht (kleine Achse gleich Null), $l = n - 1$ eine Ellipse mit der größten Exzentrizität; die Kreisbahnen sollten demnach nicht existieren. Nach der neueren Quantenmechanik ist eine anschauliche mechanische Deutung der Bahnen ungerechtfertigt, so daß man die mechanisch undenkbare Vorstellung von Pendelbahnen nicht zu verwerfen braucht.

Da l demnach kleiner als n sein muß, so folgt, daß nur die Folgen mit $l = 0$ („s-Termfolgen") mit $n = 1$ anfangen; bei $l = 1$ („p-Termfolgen") ist

---

*) Die Bewegung auf einer Ellipse ist keine gleichmäßige; daher enthält die Fouriersche Zerlegung der Bewegung in harmonische Komponenten alle Obertöne; nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip folgt daraus, daß n bei der Termkombination beliebige Sprünge machen kann, d. h. für n existiert kein Auswahlprinzip, in Übereinstimmung mit dem S. 198 für die „Laufzahl" Gesagten.

die Hauptquantenzahl des ersten Terms $n = 2$, bei $l = 2$ (d-Termfolgen) fängt die Reihe mit $n = 3$ an usw.*)

Einführung der Kreiselbewegung des Elektrons; Quantenzahl s. Eine befriedigende Erklärung für das Auftreten der Quantenzahl j (S. 199) gelingt nur auf einem Umweg. Man stellt sich vor, daß eine dritte periodische Bewegung des Elektrons in einer Rotation um die eigene Achse (Kreiselbewegung) besteht. Um die empirische Termmannigfaltigkeit richtig ableiten zu können, muß man annehmen, daß diese Rotation stets mit derselben konstanten Geschwindigkeit erfolgt. Die Wirkungsvariable dieser Rotation ist $2\pi \cdot J_e$, wo J_e das Drehimpulsmoment (Kreiselmoment) des rotierenden Elektrons bedeutet. Man nimmt zweckmäßig an, daß $2\pi \cdot J_e$ stets gleich $\frac{1}{2}$ h ist. Mit andern Worten, man ordnet dieser Bewegung eine neue Quantenzahl $s = \text{const} = {}^1/_2$ zu. Da diese Quantenzahl konstant ist, tritt sie zunächst bei der empirischen Termdefinition nicht auf.

Gesamtimpulsquantenzahl j. Die beiden Bewegungen — Umlauf mit dem „Bahnimpuls" J_b und Rotation mit dem „Kreiselimpuls" J_e — sind in erster Näherung unabhängig voneinander, und sind daher auch einzeln

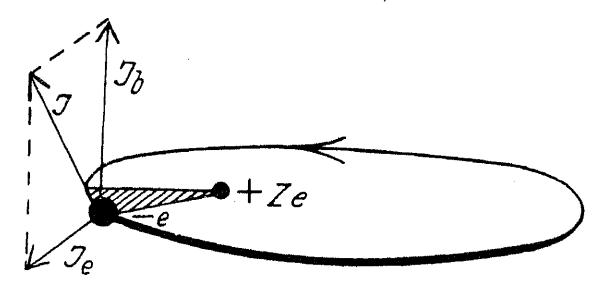


Fig. 26. Bildung des Gesamtimpulsmomentes aus dem Bahnmoment und dem Kreiselmoment des Elektrons.

durch die Quantenzahlen l und s geregelt. Bei genauerer Betrachtung muß aber die Wechselwirkung („Koppelung") der beiden Bewegungen berücksichtigt werden. Die beiden Drehmomente J_b und J_e sind nach der Mechanik Vektoren, die senkrecht auf der Umlaufs- bzw. Rotationsebene stehen. Die vektorielle Addition der beiden Momente ergibt das Gesamtdrehimpulsmoment J des betrachteten Systems (Kern **) + Elektron). Auf Fig. 26 stellt der Pfeil J_b das „Bahnmoment" (gemessen durch die schraffierte für 1 Zeiteinheit vom Radiusvektor bestrichene Fläche), der Pfeil J_e das Kreiselmoment, J das Gesamtimpulsmoment dar.

Sobald die beiden durch J_b und J_e charakterisierten Bewegungen nicht mehr ganz unabhängig voneinander sind, fordert die Mechanik, daß das gesamte System um die Richtung des Gesamtmomentes J im Raume zu rotieren beginnt; denn das Gesetz der Erhaltung des Impulses besagt, daß

*) Die Identität der so modellmäßig abgeleiteten Quantenzahl l mit der empirischen Zahl l (S. 198) wird u. a. dadurch bewiesen, daß die Theorie für l ebenfalls die Auswahlregel $\Delta l = \mp 1$ liefert. Die Periheldrehung ist nämlich gleichmäßig; daher enthält die Fouriersche Zerlegung keine Obertöne, und daraus folgt nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip, daß die Quantenzahl l nur um eine Einheit springen darf.

**) Der Kern bzw. der Rumpf wird hier als ein Massenpunkt betrachtet, der selbst kein Drehimpuls besitzen kann, vgl. S. 205 ff.

die Richtung des J im Raume erhalten bleiben muß. Dem Elektron wird also durch Wechselwirkung von J_b und J_e eine vierte periodische Bewegung aufgezwungen. Die Wirkungsvariable dieser Bewegung ist $2\pi \cdot J$. Die Anwendung der Quantentheorie fordert, daß $2\pi \cdot J = j\,h$ sei, wo j um ganze Zahlen fortschreiten muß. Da J_b in Einheiten von h durch die Zahl l, J_e durch die Zahl s $(= 1/2)$ gemessen wird, so wird J in denselben Einheiten durch die vektorielle Summe von l und s gemessen, d. h. j kann aus l und s durch vektorielle Addition gebildet werden. Aus beliebigem l und $s = 1/2$ können aber vektoriell nur zwei um eine ganze Zahl verschiedene Zahlen gebildet werden, nämlich $j = l + 1/2$ und $j = l - 1/2$. Somit ist der auf Fig. 26 dargestellte Fall eines beliebigen Winkels zwischen J_b und J_e eigentlich unzulässig; die beiden Vektoren müssen entweder gleichgerichtet $(j = l + 1/2)$ oder entgegengesetzt gerichtet $(j = l - 1/2)$ sein.

Die Einführung des Kreiselmoments des Elektrons führt also zur Auffassung, daß zu jeder Kombination der Quantenzahlen (n, l) nicht mehr ein einziger Zustand (Term), sondern zwei Zustände (n, l, j) mit $j = l + 1/2$ und $j = l - 1/2$ gehören. Damit wird die Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt, die tatsächlich bei H, He^+ und den Alkalimetallen, die nur ein Valenzelektron besitzen, eine sog. Dublettstruktur der Spektren zeigt; d. h. zu jedem (n, l) gehören zwei Terme mit verschiedenem j*).

Nur die sogen. s-Terme sind stets einfach: um dies deuten zu können, wurde den s-Termen $l = 0$ (und nicht, wie früher bei Bohr, $l = 1$) zugeordnet; denn die Addition von $l = 0$ mit $s = 1/2$ kann nur einen einzigen Wert $j = 1/2$ ergeben, während jeder andere l-Wert beide j-Werte $l + 1/2$ und $l - 1/2$ möglich macht.

Magnetische Quantenzahl m. Wenn ein äußeres Magnetfeld angelegt wird, so zeigt die Mechanik, daß das gesamte System (Kern + Elektron) sich um die Richtung des Magnetfeldes als Achse in gleichmäßige Rotation setzt. Die Wirkungsvariable dieser fünften periodischen Bewegung des Elektrons ist das 2π-fache der Projektion des Gesamtmoments J auf die Richtung des Feldes. In Einheiten h wird diese Projektion durch die Projektion von j auf dieselbe Richtung gemessen, die wir mit m bezeichnen*). Ein Vektor j kann $2j + 1$ um ganze Zahlen verschiedene Projektionen ergeben, etwa der Vektor $j = 5/2$ die Projektionen $m = -5/2$, $-3/2$, $-1/2$, $+1/2$, $+3/2$, $+5/2$ (Fig. 27). Es müssen also zu einem „feldfreien" Term (n, l, j) $2j + 1$ verschiedene magnetische Terme gehören, was von der Erfahrung in allen Fällen bestätigt wird. Wenn das Feld schwächer wird, wird die Rotation um die Feldrichtung immer langsamer, die zugehörige „magnetische" Energie immer kleiner, bis im Grenzfall des Feldes Null die Terme mit verschiedenem m sich nicht mehr energetisch voneinander unterscheiden.

Die Termmannigfaltigkeit des Systems Kern + Elektron. Ein System aus einem Kern und einem Elektron, welches an den beschriebenen fünf periodischen Bewegungen teilnimmt, ergibt also eine nach 4 Quantenzahlen (n, l, j, m) geordnete Mannigfaltigkeit der Zustände (Terme). Die Anzahl der Zustände und die Regeln für ihre Kombinationen stimmen mit den empirisch in den Spektren des H, He^+, der Alkalimetalle und einiger andern

*) Die Übereinstimmung der Gesamtimpulsqantenzahl j mit der S. 199 empirisch eingeführten Zahl j, ergibt sich daraus, daß das Korrespondenzprinzip für dieses j dieselbe Auswahlregel $\Delta j = \mp 1$ oder 0 liefert. Dasselbe bezieht sich auf die theoretische und empirische Zahl m.

Elemente beobachteten überein. Dagegen reicht dieses Modell für die komplizierteren Spektren nicht aus; denn es erklärt nicht, wieso zu einem Werte-

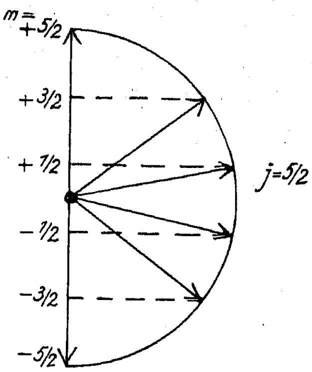


Fig. 27. Bildung von m durch Projektion von j auf die Feldrichtung.

paar (n, l) mehr als zwei verschiedene j-Werte und zu einem Wertetripel (n, l, j) ebenfalls noch mehrere Terme gehören können, was nach S. 199 in den meisten Spektren — z. B. auch in denjenigen der Edelgase — der Fall ist.

Modellmäßige Ableitung des Termsystems für mehrere Elektronen.

Berücksichtigung des Rumpfmoments. Die Ursache der Unzulänglichkeit des im vorhergehenden Abschnitt verwendeten Modells liegt offenbar darin, daß nur e i n E l e k t r o n berücksichtigt wurde. Man braucht aber nicht auf die S. 195 angedeutete Vorstellung des Leuchtelektrons zu verzichten, um einzusehen, daß auch die andern, dem „Rumpf" angehörende

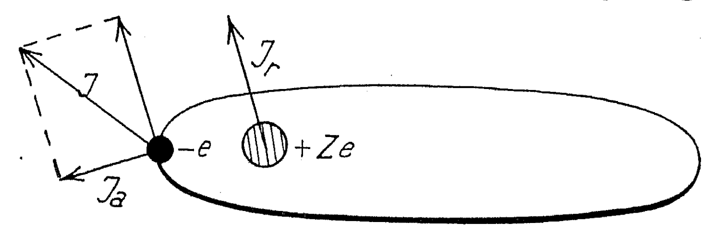


Fig. 28. Bildung des Gesamtimpulsmomentes J unter Berücksichtigung des Rumpfmomentes.

Elektronen einen Einfluß auf die Termmannigfaltigkeit haben können. Es ist zwar im wesentlichen ein einziges Elektron, welches „angeregt" wird und durch Zurückfallen auf seine Normalbahn die Emission veranlaßt; jedoch wird die Bewegung des Leuchtelektrons nicht nur durch seine eigenen Quantenzahlen (n, l, j, m), sondern auch durch die Zusammensetzung des Rumpfes mitbestimmt. Wenn der Rumpf einen eigenen Drehimpuls J_r (Rumpfmoment) besitzt — man kann sich als Analogie z. B. eine um die eigene Achse rotierende Sonne vorstellen, um die der Planet (Leuchtelektron) umläuft —, so muß dieses Drehmoment bei der vektoriellen Kon-

struktion des Gesamtdrehimpulsmomentes J mit berücksichtigt werden. In Fig. 28 ist der Rumpf nicht mehr, wie in Fig. 26, durch einen Punkt, sondern durch eine Kugel veranschaulicht, und der Pfeil J_r gibt die Größe und Richtung seines Drehimpulsmomentes an. J_a (a von „Außenelektron“) bedeutet auf Fig. 28 das Gesamtmoment des Elektrons (Resultante aus J_b und J_e, in Fig. 26 mit J bezeichnet). Bei gegebenem Moment des Elektrons J_a und Rumpfmoment J_r kann die Resultante aus diesen Momenten — das Gesamtmoment des Atoms J — noch eine Reihe von verschiedenen Werten annehmen, je nachdem, welchen Winkel die beiden Momente miteinander bilden. Selbstverständlich ist auch das Rumpfmoment J_r quantentheoretisch geregelt, d. h. ihm gehört eine besondere Quantenzahl j_r an. Die Quantenzahl, die dem Gesamtmoment des Leuchtelektrons entspricht, bezeichnen wir mit j_a. Die Gesamtimpulsmoment-Quantenzahl des Atoms j ist die vektorielle Summe von j_r und j_a. Wenn z. B. $j_a =$ und $j_r = \frac{3}{2}$ ist, so sind für j die Werte $\frac{2}{2}$, $\frac{4}{2}$, $\frac{6}{2}$, $\frac{8}{2}$ möglich; d. h. in diesem Beispiel können einem bestimmten l-Wert vier verschiedene j-Werte

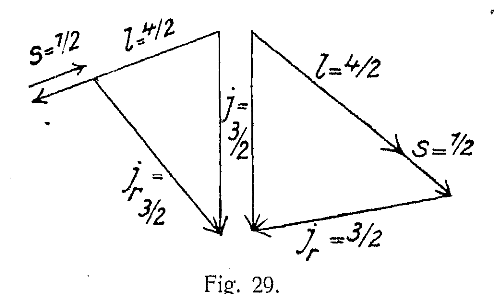


Fig. 29.

entsprechen, während das Modell mit dem punktförmigen impulslosen Rumpf für jeden l-Wert nur zwei j-Werte $(l + 1/2)$ und $(l - 1/2)$ lieferte. Damit ist die erste der beiden S. 205 festgestellten Unzulänglichkeiten des Modells — die ungenügende Mannigfaltigkeit der Gesamtimpulswerte — behoben.

Auch die zweite, mit dem einfachen einelektronigen Modell unerklärt gebliebene Tatsache — nämlich die Mehrdeutigkeit der Termdefinition durch die drei Zahlen (n, l, j) — kann jetzt erklärt werden. Die Deutung liegt darin, daß bei gegebenem l und konstanter Rumpfmoment-Quantenzahl j_r eine und dieselbe Gesamtimpuls-Quantenzahl auf verschiedene Weisen entstehen kann. Als Beweis diene Fig. 29. Die Resultante $j = \frac{3}{2}$ wird im linken Teil der Figur erzeugt aus $l = 2$, $s = 1/2$ und $j_r = 3/2$ bei entgegengesetzt gerichtetem l und s ($j_a = l - s = \frac{3}{2}$), im rechten Teil aus denselben Vektoren bei gleichgerichtetem l und s ($j_a = l + s = 5/2$). Beide Teile der Figur ergeben zwei Zustände mit gleichem l und j, die aber physikalisch verschieden sind, also auch zwei verschiedene Terme (bei gegebenem n) bzw. Termfolgen (bei variablem n) ergeben.

Diese Überlegung liefert höchstens zwei Terme zu gegebenem (l, j) — einer aus j_r und $j_a = l + 1/2$, und einer aus j_r und $j_a = l - 1/2$. Die Erfahrung zeigt aber, daß z. B. im Neonspektrum einem Tripel (n, l, j) bis vier verschiedene Terme entsprechen (Tabelle 86). Somit reicht die Hinzuziehung eines konstanten Rumpfmomentes noch nicht aus, um die Termmannigfaltigkeit vollständig zu erklären.

Veränderlichkeit des Rumpfmoments. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung wird aber vollständig, wenn man das Modell dahin erweitert, daß das Rumpfmoment J_r in Fig. 28 selbst veränderlich ist und verschiedene Größe annehmen darf. Im Neonspektrum reicht es z. B. aus, anzunehmen, der Rumpf könne in einigen Fällen die Quantenzahl $j_r = 1/2$, in andern Fällen $j_r = 3/2$ besitzen. Durch passende Annahmen über die Anzahl der verschiedenen Rumpfzustände kann man erreichen, daß die Mannigfaltigkeit der quantentheoretisch möglichen Zustände jedes Atomsystems genau mit der empirischen Mannigfaltigkeit des Termsystems übereinstimmt.

Diese Modellkonstruktion erscheint zunächst künstlich. Ihre Bedeutung wird aber wesentlich gesteigert dadurch, daß man die möglichen Werte des Rumpfmoments und somit auch die gesamte Mannigfaltigkeit der Atomzustände vollständig deduktiv ableiten kann.

Zusammensetzung des Rumpfmoments und des Gesamtimpulsmoments aus den Momenten aller Atomelektronen. Das Rumpfmoment muß selbst die Summe der Impulsmomente aller im Rumpf enthaltenen Elektronen sein. Man kann auch — besonders für den Normalzustand des Atoms und die nur wenig angeregten Zustände — die Trennung in Rumpf- und Leuchtelektron bei der Bestimmung des Gesamtimpulsmoments fortlassen, und dieses Gesamtmoment aus den Einzelmomenten sämtlicher Atomelektronen berechnen. Wenn man in allgemeiner Weise vorgehen will, so muß man jedem einzelnen Atomelektron ein Bahnmoment l und ein Kreiselmoment s zuschreiben. Wir bezeichnen sie mit l_i und s_i $(i = 1, 2, 3 \ldots)$, (speziell für das Leuchtelektron mit l_a und s_a). Alle s sind gleich $1/2$. Die Gesamtimpulsmoment-Quantenzahl j des Uranatoms ist also das Ergebnis der vektoriellen Summierung von 92 l_i- und 92 s_i-Werten usw. Wenn wir annehmen, daß in erster Näherung die Bewegungen der einzelnen Elektronen voneinander unabhängig sind, so können wir fordern, daß sich die beiden, einem einzelnen Elektron gehörigen Vektoren J_b und J_s zu einem konstanten Gesamtimpulsmoment J_i *des einzelnen Elektrons* addieren; erst in zweiter Reihe ist die Wechselwirkung der Elektronen miteinander zu berücksichtigen, die zur Bildung des Gesamtimpulses *des Atoms* J als $\sum_i J_i$ führt. Dies bedeutet, daß jedem einzelnen Elektron auch ein eigener Wert der Quantenzahl j (also nach S. 204 auch von m) zuzuordnen sei, die wir mit j_i (bzw. m_i) bezeichnen. Die Gesamtimpuls-Quantenzahl des Atoms j ist die vektorielle Summe $\sum_i j_i$, die magnetische Quantenzahl m ist gleich $\sum_i m_i$ *).

Die vektorielle Summierung etwa der 92 s- und l-Werte des Uranatoms könnte eine unübersehbare Mannigfaltigkeit von quantenmäßig erlaubten Zuständen ergeben. Eine ungeheure Vereinfachung bringt aber hier die sog. *Paulische* Regel (oder „Eindeutigkeitsprinzip“[1017]). Dieselbe besagt, daß

---

*) In Wirklichkeit sind die Bewegungen der einzelnen Elektronen nicht genügend unabhängig voneinander, so daß J_i keine Konstante ist, und die Zuordnung einer eigenen ganzzahligen Quantenzahl j_i zu jedem Elektron ungerechtfertigt erscheint. Es läßt sich zeigen, daß man eine bessere Annäherung erhält, wenn man zuerst die Wechselwirkungen aller J_e *untereinander*, und aller J_b ebenfalls *untereinander* berücksichtigt, und dann erst die Bildung von J aus ΣJ_e und ΣJ_b vollzieht; d. h. die Forderungen der Quantentheorie (Fortschreiten um ganze Zahlen) sind statt an j_i an die vektoriellen Summen $\sum_i s$ und $\sum_i l$ zu stellen. Für die bloße Bestimmung der *Anzahl* der möglichen Terme ist aber die Reihenfolge der Addition von s_i und l_i zu j belanglos.

im Atom nicht zwei Bahnen mit vier identischen Quantenzahlen auftreten dürfen; d. h. wenn eine Bahn (n_i, l_i, j_i, m_i) von einem Elektron „besetzt" ist, müssen die Bahnen aller andern Elektronen sich mindestens nach der einen von den vier Quantenzahlen von dieser Bahn unterscheiden. Diese Regel führt zu einer Reihe von wichtigen Schlußfolgerungen:

Maximale Elektronenbesetzung einer Schale und Gruppe. Die Paulische Regel beschränkt die Anzahl der zu jeder Schale ($n = \text{const}$), Gruppe ($n = \text{const}$, $l = \text{const}$) und Untergruppe ($n = \text{const}$, $l = \text{const}$, $j = \text{const}$) maximal gehörenden Elektronen in einer ganz bestimmten Weise. Aus den Forderungen $l < n$, $j = l \mp {}^1/_2$, $m = +j, j-1 \cdots -j$ ergeben sich z. B. für $n = 1$, 2 und 3 in der einfachsten Weise folgende Besetzungszahlen:

Tabelle 73.

Besetzungszahlen der Elektronenschalen und Gruppen nach der Paulischen Regel.

n_i	l_i	j_i	m_i	Anzahl der Bahnen	
				$l = \text{const}$	$n = \text{const}$
1	0 (s)	$^1/_2$	$+{}^1/_2$, $-{}^1/_2$	2	2
2	0 (s)	$^1/_2$	$+{}^1/_2$, $-{}^1/_2$	2	8
	1 (p)	$^1/_2$	$+{}^1/_2$, $-{}^1/_2$	6	
		$^3/_2$	$+{}^3/_2$, $+{}^1/_2$, $-{}^1/_2$, $-{}^3/_2$		
3	0 (s)	$^1/_2$	$+{}^1/_2$, $-{}^1/_2$	2	18
	1 (p)	$^1/_2$	$+{}^1/_2$, $-{}^1/_2$	6	
		$^3/_2$	$+{}^3/_2$, $+{}^1/_2$, $-{}^1/_2$, $-{}^3/_2$		
	2 (d)	$^3/_2$	$+{}^3/_2$, $+{}^1/_2$, $-{}^1/_2$, $-{}^3/_2$	10	
		$^5/_2$	$+{}^5/_2$, $+{}^3/_2$, $+{}^1/_2$, $-{}^1/_2$, $-{}^3/_2$, $-{}^5/_2$		

Die Schale $n = 1$ enthält also maximal zwei, $n = 2$ acht, $n = 3$ achtzehn Elektronen usw.

Die Energie eines Zustandes (Termgröße) wird in erster Reihe durch n, dann durch l und j beeinflußt (m ist für die Energie nach S. 204 nur in Magnetfeldern von Bedeutung). Im allgemeinen nimmt sie mit wachsendem n und bei $n = \text{const}$ mit wachsendem l zu. Bohr[868, 873]) hat aber aus dem periodischen System und den empirischen Termgrößen abgeleitet, daß an einigen Stellen des Systems der Einfluß von l denjenigen von n über-

wiegt; Bahnen mit kleinerem l aber größerem n werden „vorteilhafter", d. h. energieärmer als noch unbesetzte Bahnen mit kleinerem n und größerem l. Diese Bohrschen Überlegungen ergeben gemeinsam mit den Paulischen Besetzungszahlen (Tabelle 73) eindeutig folgende Tabelle 74 für die Verteilung der Elektronen in den Edelgasatomen:

Tabelle 74.

Verteilung der Elektronen auf Schalen (n = const) und Gruppen (n und l = const) nach Bohr und Pauli (s. Landé[1018]).

n =	1	2		3			4				5					6					
l =	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	5
He	2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ne	2	2	6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ar	2	2	6	2	6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Kr	2	2	6	2	6	10	2	6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
X	2	2	6	2	6	10	2	6	10	–	2	6	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Em	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	–	–	2	6	–	–	–	–

Man könnte nach Tabelle 73 die (n, l)-Gruppen noch in (n, l, j)-Untergruppen einteilen, und erhielte dann eine Besetzungstabelle, die mit der von Stoner[1015]) und Main Smith[1016]) aus den Röntgentermen abgeleiteten vollständig übereinstimmen würde. Diese Einteilung wäre aber insofern willkürlich, als nach der Anm. auf S. 207 die Zuordnung der individuellen j_i-Werte zu jedem einzelnen Elektron nur zur Abzählung der möglichen Terme, nicht aber zur Bestimmung der Termgröße zuläßig ist. Aus den Termgrößen kann man vielmehr empirisch ableiten, daß etwa die 6 Elektronen n = 2, l = 1 („2 p-Elektronen" nach der S. 199 erklärten Bezeichnung) unter sich gleichberechtigt sind, und nicht in zwei Gruppen zu 2 und 4 Elektronen zerfallen. Wenn aber eines von diesen Elektronen hoch angeregt (bzw. ionisiert) wird, schließen sich die verbleibenden fünf zu einem Rumpf (bzw. Ion) zusammen, dem man ein eigenes „Rumpfmoment" J_r (Quantenzahl j_r) zuschreiben darf, und dieser Rumpf (bzw. Ion) kann in zwei Zuständen existieren ($j_r = {}^1/_2$ und $j_r = {}^3/_2$), die energetisch verschieden sind; d. h., obwohl alle 2 p-Elektronen gleichwertig sind, kann die Entfernung eines dieser Elektronen verschiedene Arbeit beanspruchen, je nachdem, wie sich die verbleibenden Elektronen zusammenschließen. Es sind also für gleichwertige Elektronen zwei verschiedene Ionisierungsspannungen vorhanden, (vgl. S. 248), wodurch die Existenz von zwei besondern Untergruppen ($2\,p_{1/2}$) und ($2\,p_{3/2}$) vorgetäuscht wird.

Impulslosigkeit der abgeschlossenen Schalen und Gruppen. Die Abzählung der zulässigen Kombinationen der Quantenzahlen l, j und m nach der Art der Tabelle 73 führt weiter zum wichtigen Ergebnis, daß die Summe der Impulsmomente für jede „volle" n-Schale oder (n, l)-Gruppe gleich Null ist. Eine „abgeschlossene" Schale oder Gruppe ist „impulslos". Das ersieht man z. B. bei der ersten Schale (n = 1) in folgender Weise: die Momente $m = +{}^1/_2$ und $m = -{}^1/_2$ (Tabelle 73) entstehen durch Projektion der Kreiselmomente der beiden Elektronen $s_1 = {}^1/_2$ und $s_2 = {}^1/_2$ auf ein und dieselbe Richtung. Daraus folgt, daß die beiden Kreiselmomente entgegengesetzt gerichtet sind, also sich gegenseitig aufheben. Da $l_1 = l_2 = 0$ ist, so ist auch $j = 0$; die Schale ist abgeschlossen und impulslos. Analog kann der Beweis für die übrigen Schalen und Gruppen geführt werden*).

*) Wenn man die Bildung von j über $\sum_i s$ und $\sum_i l$ durchführt, was nach S. 207 (Anm.) korrekter ist, so kommt man zum Schluß, daß in einer abgeschlossenen Gruppe und Schale nicht nur j, sondern auch $\sum_i s$ und $\sum_i l$ einzeln gleich Null werden.

Jetzt ist es verständlich, warum die Spektren der Alkalimetalle denselben einfachen Bau haben wie die Spektren des Wasserstoffs und des He^+. Bei der Ableitung der Termmannigfaltigkeit brauchen nur die Elektronen außerhalb der letzten abgeschlossenen Gruppe berücksichtigt zu werden, da nur diese zum Gesamtmoment j einen Beitrag liefern können.

Demnach sind bei der Erklärung des Heliumspektrums und des Spektrums der Erdalkalien die Momente von 2 Elektronen, bei der Erklärung des Neon- und Argonspektrums diejenigen von 6 äußeren Elektronen zu berücksichtigen. Die Ableitung selbst findet man für Helium auf S. 226, für Neon (und die übrigen schweren Edelgase) auf S. 250—254; sie führt genau zu der empirisch beobachteten Termzahl.

Es ist auch verständlich, warum die Spektren der Elemente am Schluß der Perioden wieder einfacher werden: die Willkür in der Elektronenanordnung wird geringer, da die Atome sich sozusagen auf den Abschluß der Schale vorbereiten*).

Zusammenfassend kann man also sagen: dadurch, daß man außer den Momenten des Leuchtelektrons auch diejenigen der Rumpfelektronen — soweit sie keine abgeschlossene Gruppen bilden — mit berücksichtigt, kommt man zu einer vollständigen Erklärung der empirischen Termmannigfaltigkeit.

Vollständige Termbezeichnung. Die Mehrdeutigkeit der Termbezeichnung durch (n, l, j) wird damit erklärt. Man könnte also nunmehr eine eindeutige Termbezeichnung einführen. Nach der Anm. auf S. 207 müßte eine korrekte Termbezeichnung umfassen:

a) die l_i-Zahlen für alle „Valenzelektronen" (d. h. Elektronen außerhalb der letzten abgeschlossenen Schale); die s_i braucht man einzeln nicht anzugeben, da sie alle $= 1/2$ sind; b) die vektoriellen Summen $\sum_i s_i$ und $\sum_i l_i$; c) die Gesamtimpulsquantenzahl j (vektorielle Summe von $\sum_i s_i$ und $\sum_i l_i$) und d) die Hauptquantenzahl n des Leuchtelektrons. Praktisch lassen sich die Symbole stark vereinfachen. In den meisten Fällen gibt man nur n, j, $\sum l$ und $(2\sum s + 1)$ an. Die letzte Größe (oft mit r bezeichnet) bedeutet die „Multiplizität" des Terms, d. h. die Zahl der verschiedenen j-Werte bei gegebenem $\sum l$. Die Zahlen $\sum l$ ersetzt man durch große Buchstaben S, P, D, B, E, F... (während kleine Buchstaben s, p, d... den Zahlen l_a des Leuchtelektrons äquivalent sind). Man schreibt die Termsymbole in der Form:

$$n^r \sum l_j ,$$

also etwa $4^3 P_{1/2}$ oder $7^2 S_0$.

Modelle der Edelgasatome. Die formale Verteilung sämtlicher Elektronen in den Edelgasatomen auf Schalen (n = const), Gruppen (n und l = const) und Untergruppen (n, l und j = const) wurde oben auf Grund der Paulischen Regel abgeleitet. Diese Verteilung durch mechanische Modelle nach Art des Bohrschen H-Modells wiederzugeben, ist nicht gelungen. Über die verschiedenen He-Atommodelle wird S. 235—240 ausführlicher berichtet. Bei den übrigen Edelgasen sind aus historischem Interesse die Versuche zu erwähnen, den abgeschlossenen Charakter der äußern „Achterschalen" der Edelgase in Zusammenhang zu bringen mit der hohen Symmetrie

*) Genau so, wie die Zahl der Isomeren bei wachsender Anzahl von Substituenten zuerst zunimmt, dann wieder abnimmt, so daß man z. B. 1 Oxybenzol, 3 Dioxybenzole und nur 1 Pentoxybenzol erwarten darf.

eines Kubus. Lewis[736]) und Langmuir[737, 738]) stellten statische Kubenmodelle für Ne und Ar auf (im Kr und X nahmen sie eine symmetrische „Achtzehnerschale", in der Em eine „Zweiunddreißigerschale" an). Born und Landé[1008]) und Landé[1009—1012]) versuchten, die Kubenmodelle dynamisch zu deuten — als „Kubenverbände" von Elektronenbahnen; die 8 Elektronen, die zu einem solchen Verband gehören, sollten bei ihrer Bewegung dauernd kubische Symmetrie bewahren.

II. Das Spektrum des He^+-Ions.

Spektrallinien des He^+-Ions.

Das Spektrum des He^+-Ions — das man als „Heliumfunkenspektrum" bezeichnet, obwohl es nicht in einer Funkenentladung, sondern in einer Geißlerröhre mittels besonders stark kondensierter Entladung angeregt wird — ist verhältnismäßig spät als solches erkannt worden. Zwar ist die stärkste Linie dieses Spektrums im Sichtbaren, die bei 4686 Å liegt, schon 1901 von Lockyer[259]) (S. 202) in einer Heliumröhre beobachtet worden; doch blieb die richtige Deutung aus. Pickering[752]) hatte 1897 eine ganze Serie des Heliumfunkenspektrums in dem Licht des Nebelsterns ζ Puppis (S. 76) entdeckt, und später fand man in kosmischen Spektren noch weitere He^+-Linien, darunter auch die oben erwähnte Linie 4686 Å. Doch schrieb man mit Rydberg[753]) alle diese Linien dem Wasserstoff zu, weil die Grenze der Pickeringserie mit derjenigen der Balmerserie des Wasserstoffs übereinstimmte und die Linie 4686 Å gut in eine von Rydberg vorausgesagte neue Serie paßte, die zur Balmer- und Pickeringserie im selben Verhältnis stehen sollte, wie die Hauptserie in den Alkalispektren zu den beiden Nebenserien. Die Reproduktion der beiden neuen Serien unter irdischen Verhältnissen gelang zuerst Fowler[754]) mit Benutzung eines Wasserstoff-Heliumgemisches. Er machte gleichzeitig die Entdeckung, daß die „Wasserstoff-Hauptserie" (die man seitdem als „Fowlerserie" bezeichnet) außer den nach der Rydbergschen Formel zu erwartenden Linien noch weitere Linien enthielt — zwischen je zwei „theoretischen" lag noch eine neue Linie. Die Deutung dieser Erscheinung gab Bohr[755]) auf Grund seines Wasserstoff-Atommodells, indem er zeigte, daß das Wasserstoffatom für die Emission der erwähnten Linien keine Möglichkeiten bietet. Wohl aber sind die Pickeringserie und die Fowlerserie, und zwar beide mit „Zwischengliedern", im Spektrum des He^+ zu erwarten; die „Zwischengliedern" der Pickeringserie wurden nach Bohr nur darum nicht bemerkt, weil sie mit den Linien der Balmerserie fast genau übereinstimmen. Auf diese theoretischen Überlegungen kommen wir noch zurück (S. 215). Das Auffinden der Pickering- und Fowlerserie mit allen vorausgesagten Zwischengliedern im reinen Helium wurde zum ersten Triumph der Bohrschen Theorie. Diese Auffindung gelang 1914/16 Stark[759]), Evans[761]) und in einer besonders vollständigen und einwandfreien Weise Paschen[762]). Paschen hat 10 erste Glieder der Fowlerserie und 8 Glieder der Pickeringserie ausgemessen (das erste Glied der Pickeringserie liegt im Ultrarot und ist noch nicht beobachtet worden). Spätere Messungen im Heliumfunkenspektrum haben die Untersuchungen Paschens nach der ultravioletten Seite hin erweitert. Es sind

dies die Arbeiten von Lyman[764]), McLennan und Petrie[765]), Hopfield und Leifson[767]) sowie besonders die genaue Untersuchung von Lyman[788]). Es wurde eine dritte und in der letzten Untersuchung Lymans noch eine vierte Serie des Heliumfunkenspektrums entdeckt. Nebenstehende Tabelle 75 gibt die stärksten Linien der 4 bekannten Heliumfunkenserien wieder.

Tabelle 75.

Wellenlängen der Linien des Heliumfunkenspetrums.

Serie	Serienformel		Wellenlänge für n =							
			2	3	4	5	6	7	8	9
I. Lymanserie	$\nu = 4R_{He}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	beob.	303,6	256,3						
		ber.	303,7	256,25						
II. Lymanserie	$\nu = 4R_{He}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	beob.		1640,4	1215,2	1085,2	1025,6			
		ber.		1640,49	1215,18	1084,98	1025,32			
III. Fowlerserie	$\nu = 4R_{He}\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	beob.			4685,75	3203,14	2733,32	2511,22	2385,42	2306,22
		ber.			4685,87	3203,20	2733,38	2511,28	2385,46	2306,25
IV. Pickeringserie	$\nu = 4R_{He}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	beob.				—	6560,13	5411,55	4859,34	4541,61
		ber.				10123,77	6560,19	5411,60	4859,40	4541,66

Da die Linien in Wirklichkeit eine Feinstruktur besitzen (s. weiter unten), beziehen sich die gemessenen Werte auf die Intensitätsmaxima. Die Wellenlängen der Serien I und II sind nach Lyman[788]), diejenigen der Serien III und IV nach Paschen und Goetze („Seriengesetze der Linienspektren", Springer 1922) angegeben.

Wie aus Tabelle 75 ersichtlich, lassen sich sämtliche Linien des Heliumfunkenspektrums auf das genaueste durch die einfache Formel

$$(1) \qquad \nu = 4\,R_{He}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

wiedergeben. Die Formel ist bis auf die Konstante $4\,R_{He}$ identisch mit der Balmerschen Formel für für das Wasserstoffspektrum

$$\nu = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right).$$

R_{He} ist fast gleich mit R_H. Für gleiches n_1 und n_2 haben also die He^+-Linien fast genau 4mal kürzere Wellenlängen, als die Wasserstofflinien; das ganze He^+-Spektrum ist also gegenüber dem H-Spektrum stark nach violett verschoben; die vier ersten Linien der Serie II entsprechen den 4 sichtbaren Wasserstofflinien H_α, H_β, H_γ und H_δ.

Stark-Effekt. Die Aufspaltung der Helium-Funkenlinien (Fowlerserie) im elektrischen Feld wurde von Nyquist[803]), Stark, Hardtke und Liebert[768]) und Foster[768a]) unter-

sucht. Sie stimmt qualitativ vollkommen mit der Aufspaltung der Wasserstofflinien überein.

Zeemann-Effekt. Hansen und Jacobsen[769a]) untersuchten die magnetische Aufspaltung der Feinstrukturkomponenten (s. S. 217ff.) der stärksten Fowlerlinie 4686 Å. Jede Komponente zerfällt in ein sog. „normales Triplett". Nach Slater[767b]) und Sommerfeld und Unsöld[767c]) steht diese Beobachtung in keinem Widerspruch zu der S. 204 und 217 erwähnten „alkaliähnlichen" Deutung des H- und He^+-Spektrums.

Das He^+-Termsystem.

Aus der Serienformel (1) lassen sich nach S. 195 die einzelnen Terme des He^+-Ions berechnen; wie ersichtlich, werden sie durch die einfache Formel

$$T = \frac{4\,R_{He}}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \ldots\ldots \infty) \tag{1a}$$

wiedergegeben. Der Wert der Konstante R_{He} bestimmt sich nach Paschen[762]) empirisch aus Spektralbeobachtungen zu

$$R_{He} = 109\,722,144\ \text{cm}^{-1}.$$

Nach Bell[766]) wäre er auf $R_{He} = 109\,722,31$ zu korrigieren. Mit dem Paschenschen R_{He}-Wert erhält man für die ersten 8 He^+-Terme folgende Werte:

Tabelle 76.

Spektralterme des He^+-Ions.

$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=\infty$
438888,6	109722,15	48765,4	27430,5	17555,5	12191,35	8965,92	6857,64	0

Figur 30 enthält dieselben Terme noch einmal graphisch nach S. 196 aufgetragen (der Term mit $n = 8$ sowie alle höheren Terme finden bei dem gewählten Maßstab keinen Platz im Diagramm). Der Nullpunkt entspricht der doppelten Ionisation (He^{++}); der Grundterm ($n = 1$) dem Normalzustand des He^+-Ions. In der Figur sind auch die durch Kombination dieser Terme entstehenden Spektralserien I, II, III und IV durch Verbindungslinien angedeutet. Die ausgezogenen Linien sind die nach Tabelle 75 tatsächlich beobachteten Linien (soweit sie beim gewählten Maßstab Platz finden); die punktierten Linien entsprechen den zu erwartenden weiteren Seriengliedern und ihrer Grenze.

Wir wollen nun vom Termsystem zum System der Energieniveaus übergehen, um eine Prüfung nach der Elektronenstoßmethode (s. S. 193) zu ermöglichen. Das geschieht in zwei Schritten. a) Wir können zwar nicht nachprüfen, ob die Serie $4\,R_{He}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ tatsächlich Absorptionsserie des He^+ sei, denn zu Absorptionsmessungen müßte man Heliumionen in

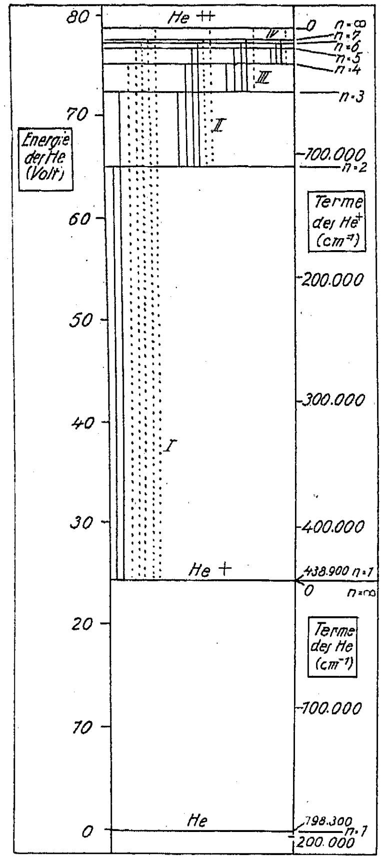


Fig. 30. Das He^+-Termschema.

einer sehr hohen Konzentration haben; dennoch können wir auf Grund des Bohrschen Atommodells mit Sicherheit behaupten, daß der Term 438888,6 (= 4 R_{He}) der Grundterm des He^+ ist, also dem Normalzustand des He^+-Ions entspricht. b) Des weiteren kennen wir den Grundterm (Grenze der Absorptionsserie, Ionisierungsspannung) des neutralen He-Atoms Die Zählung der Terme des neutralen Heliums fängt beim Normalzustand des He^+ an (vgl. Fig. 32). Wenn wir also zum Grundterm des He^+ (438900) den Grundterm des Heliums (198300, s. Tabelle 80, S. 225) hinzuaddieren, so kommen wir zum Normalzustand des He-Atoms. Die Energie dieses Zustandes setzen wir, wie S. 193 allgemein angegeben wurde, gleich Null, und tragen nun auf der linken Seite, von diesem Nullpunkt ausgehend, die Skala der Energiewerte in Volt auf (1 Volt entspricht nach S. 194 8110 cm^{-1}). Dieselbe Figur 30 repräsentiert jetzt das Energieniveauschema des He-Atoms und des He^+-Ions. (Das vollständige Niveauschema zwischen dem He und He^+, also das Termsystem des He-Bogenspektrums, ist in Fig. 32 auf S. 228 zu finden.)

Prüfung des Termsystems des He^+ nach der Elektronenstoßmethode.

Das Termsystem der Fig. 30 kann nach der Elektronenstoßmethode direkt geprüft werden. Diese Prüfung erstreckte sich bis jetzt nur auf die Ionisation (Bildung des He^{++}) sowie auf die Anregung der Fowlerlinie 4686 Å.

Ionisierungsspannung. Franck und Kipping[833]) und Horton und Davies[840]) fanden im Heliumgas kritische Spannungen bei 79,5 bzw. 80 Volt. Wie aus Fig. 30 ersichtlich, entsprechen diese Werte genau der Energie, die notwendig wäre, um aus neutralem He in einem Elementarakt He^{++} zu erzeugen.

Anregungsspannung der Linie 4686 Å. Rau[770]) zeigte schon 1914, daß die Linie 4686 Å erst bei 75—80 Volt Spannung angeregt wird. Dieselbe Beobachtung wurde von Compton und Lilly[850]) (s. a. Compton, Lilly und Olmstead[849])), Davies[843]) und Déjardin[845]) gemacht. Die Linie 4686 Å ist die erste Linie der in Fig. 30 mit III bezeichneten Serie; ihr Ausgangsniveau (mit n = 4 bezeichnet) liegt gerade auf

einer Höhe von etwa 75 Volt. Die obigen Beobachtungen entsprechen also dem Fall, in welchem durch einen Elektronenstoß ein Elektron des He-Atoms abgerissen und ein zweites auf die Bahn $n = 4$ gehoben wird.

Wenn der Gasdruck hoch (etwa 5—10 mm) und der Elektronenstrom dicht ist, kann die sog. „Akkumulation" der Stoßenergie stattfinden, d. h. ein angeregtes oder ionisiertes Heliumatom erhält einen zweiten „Elektronentreffer", noch bevor es in seinen Normalzustand zurückgekehrt bzw. neutralisiert ist. Unter solchen Bedingungen haben Horton und Davies[840]) im Heliumgas unelastische Stöße bei 41 und 55 Volt beobachtet. Man kann diese kritischen Spannungen nach Fig. 30 als Erzeugung der Zustände $n = 2$ und $n = \infty$, ausgehend vom Normalzustand des He^+-Ions ($n = 1$) deuten ($24{,}5 + 41 = 65{,}5$ und $24{,}5 + 55 = 79{,}5$ Volt). Es handelt sich also um Elektronenstöße gegen bereits ionisierte He-Atome. Compton und Lilly[849, 850]), Davies[843]) und Déjardin[845]) fanden, daß die Linie 4686 Å bei höheren Drucken und starken Strömen schon bei 51 bis 55 Volt erscheint. Der unterste Wert 51 Volt entspricht nach Fig. 30 der Anregung des Zustandes $n = 4$ (75 Volt), ausgehend vom He^+-Ion im Normalzustande (24,5 Volt).

Modellmäßige Deutung des He^+-Termsystems.

Das Spektrum des He^+ ist nach S. 212 bis auf die durch die vierfache Konstante $4 R_{He}$ bedingte Verschiebung nach Violett identisch mit dem Wasserstoffspektrum. Ebenso wie dies läßt es sich quantitativ deuten mit Hilfe des bekannten Bohrschen Modells eines Atoms mit einem einzigen Elektron; d. h. die tasächlichen Energiezustände des He^+-Ions sind genau dieselben, wie diejenigen eines Modells, in dem das Elektron nach den Gesetzen der klassischen Mechanik, ohne Energieverlust durch Ausstrahlung, auf Bahnen umläuft, die durch die „Quantenbedingungen" von der Form $\int p dq = nh$ ausgezeichnet sind, wo q die periodisch sich ändernde Koordinate und p den dazugehörigen (konjugierten) Impuls bedeutet. Das Gesetz der Anziehung zwischen Kern und Elektron ist das Newtonsche, die Bahnen sind daher Keplersche Ellipsen. Beim Umlauf auf einer Keplerschen Ellipse ändern sich die beiden Polarkoordinaten des Elektrons — der Radius-Vektor und das Azimut — periodisch; wir haben also zwei Quantenzahlen n_1 und n_2. Bekanntlich hängt aber die Energie des Systems Kern + Elektron in diesem Fall nur von der Summe $n = n_1 + n_2$ ab; die Energieniveaus des Modells bilden also eine einzige nach n geordnete Reihe. Die absolute Größe der zum n-ten stationären Zustand gehörigen Energie ergibt sich nach Bohr zu:

$$W_n = -\frac{2\pi^2 e^2 (Ze)^2}{h^2 n^2} \cdot \frac{m \cdot M}{m + M} \tag{2}$$

(e-Ladung und m Masse des Elektrons, Ze Ladung und M Masse des Kerns). Speziell für das He^+ $\left(Z = 2,\ M = 4,\ m = \frac{1}{1830}\right)$ ergibt sich

$$W_n = -4 \cdot \frac{\pi^2 e^4 m}{n^2} \cdot \frac{7320}{7321} \cdot \frac{1}{h^2}. \tag{2a}$$

Von der analogen Formel für das Wasserstoffspektrum unterscheidet sich

(2a) durch den Faktor 4, der von der doppelten Kernladung stammt, und den Faktor $\frac{7320}{7321}$, der von der Kernmasse 4 stammt und durch die Mitbewegung des Kerns bedingt ist; im Wasserstoffspektrum ($M = 1$) steht an Stelle dieses letzten Faktors der Faktor $\frac{1830}{1831}$. In (2) und (2a) ist im Gegensatz zu S. 193 als Nullpunkt der Energiezählung der Zustand der Ionisation ($n = \infty$) gewählt worden, d. h. die Energie des He^{++} (darum sind die Energien negativ). Für die Terme dieses He^{+}-Modells erhalten wir also einfach

$$T = -\frac{W}{c \cdot h} = 4 \cdot \frac{\pi^2 e^4 m}{c \cdot h^3} \cdot \frac{7320}{7321} \cdot \frac{1}{n^2}. \tag{3}$$

Der Vergleich mit (1a) zeigt, daß der theoretische Ausdruck (3) mit der empirischen Formel (1a) identisch ist, wenn

$$R_{He} = \frac{\pi^2 e^4 m}{c \cdot h^3} \cdot \frac{7320}{7321}. \tag{4}$$

Tatsächlich ergibt die Ausrechnung mit den neuesten Werten für e, m und h

$$R_{He}\,(\text{theoretisch}) = 1{,}09 \cdot 10^5\ \text{cm}^{-1}, \tag{5}$$

während nach Paschen (S. 213) empirisch

$$R_{He} = 1{,}097221_5 \cdot 10^5\ \text{cm}^{-1}$$

gilt.

Wir kennen die Konstanten h, m und e nicht genau genug, um theoretisch mehr Dezimalen berechnen zu können, als in (5) geschehen ist. Trotzdem sind wir imstande, auch die Richtigkeit des von der Mitbewegung des Kerns stammenden Korrektionsfaktors $\frac{7320}{7321}$ nachzuprüfen. Der Unterschied zwischen R_{He} und R_H beruht nämlich ausschließlich auf den Faktoren $\frac{1830}{1831}$ und $\frac{7320}{7321}$. Das Modell fordert also

$$\frac{R_{He}}{R_H}\,(\text{theoretisch}) = \frac{7320 \cdot 1831}{7321 \cdot 1830} = 1{,}0004$$

während nach Paschen empirisch ebenfalls

$$\frac{R_{He}}{R_H} = \frac{109\,722{,}15}{109\,677{,}69} = 1{,}0004$$

gilt. Somit gibt das Bohrsche Modell auch diesen feineren Unterschied zwischen dem H und dem He^{+}-Spektrum richtig wieder.

Die obige Deutung des H und He^{+}-Spektrums ist von Bohr 1913 gegeben worden[755]). Die Korrektur auf die Mitbewegung des Kerns und die Erklärung der darauf beruhenden geringen Violettverschiebung der S. 211 zuerst erwähnten „Zwischenglieder" der Pickeringserie

$$\nu = 4\,R_{He}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (n = 6, 8, 10 \ldots.)$$

im Vergleich zu den Linien der Balmerserie

$$\nu = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (n = 3, 4, 5 \ldots.)$$

wurde von Bohr[757, 761a]) als Antwort auf einen Einwand von Fowler[756, 758]) gegeben.

Auch der Stark-Effekt des H und He^+-Spektrums kann mit Hilfe des Bohrschen Atommodells richtig vorausgesagt werden; s. Epstein[769]).

Feinstruktur der He^+-Terme.

Wie schon S. 212 erwähnt, besitzen die He^+-Linien ebenso wie die H-Linien „Feinstruktur", d. h. jede Linie besteht aus einigen sehr nahe beieinander gelegenen Komponenten. Daraus folgt, daß auch die He^+-Terme in Fig. 30 in Wirklichkeit Termgruppen sind, die aus einigen nur wenig voneinander verschiedenen Termen bestehen. Paschen[762]) hat die Feinstruktur der stärksten Linien der Fowler- und Pickeringserie (Tabelle 75) bestimmt. Die einzelnen Komponenten erscheinen nicht ganz getrennt voneinander. Eine Neubestimmung wurde 1926 von Leo[706d]) und von Kunze[767f]) ausgeführt. Auch diese Arbeiten scheinen noch keine endgültige experimentelle Klärung gebracht zu haben (vgl. Gehrke[767g])).

Sommerfeldsche Deutung der Feinstruktur. Sommerfeld[763]) gelang es 1916, die Feinstruktur der H- und He^+-Linien auf der Grundlage des Bohrschen Atommodells scheinbar vollständig zu erklären. Er nahm an, daß infolge der relativistischen Massenveränderung des Elektrons seine Bewegung komplizierter wird. Es läßt sich zeigen, daß die Wirkung der Massenveränderung in erster Näherung durch eine langsame Drehung der gesamten Bahnellipse in ihrer Ebene beschrieben werden kann. Wir haben diese zweite periodische Bewegung, an der das Elektron teilnimmt, schon S. 202 erwähnt, und ihr die „zweite" Quantenzahl l zugeordnet (für die nach S. 199 der Auswahlprinzip $\Delta l = \mp 1$ gilt). Jeder Term (n) zerfällt in eine Gruppe von Termen (n, l). Sommerfeld gelang es, die Anzahl der Feinstrukturkomponenten und ihre gegenseitige Entfernung mit Hilfe dieses relativistischen Atommodells richtig vorauszusagen. Nur die Auswahlregel $\Delta l = \mp 1$ schien in einigen Fällen verletzt zu sein.

Allgemeine Deutung der Feinstruktur. Die Erforschung der Struktur der komplizierteren Spektren hat dazu geführt, daß man die einfache Bohr-Sommerfeldsche Deutung des He^+-Spektrums durch eine äußerlich kompliziertere zu ersetzen gezwungen war (Goudsmit und Uhlenbeck[767a]); Slater[767b])). Nach S. 210 ist für die Struktur eines Spektrums die Anzahl der Elektronen außerhalb der letzten abgeschlossenen Schale maßgebend. H und He^+ müssen also dieselbe Struktur des Spektrums besitzen wie die Alkalien. Infolge seiner Kreiselbewegung (S. 203) genügt ein einziges Elektron, um nicht nur Bahnen mit verschiedenem n und l, sondern auch solche mit verschiedenem j ($j = l + \frac{1}{2}$; $j = l - \frac{1}{2}$) zu erzeugen; es muß also jeder Term durch drei (bzw. vier) Quantenzahlen n, l, j, (m) charakterisiert werden. Die scheinbar einfachere Struktur des H und He^+-Spektrums erklärt sich daraus, daß hier die Terme mit gleichem n und j und verschiedenem l zusammenfallen. (Eine Erklärung dafür geben Heisenberg und Jordan[767d]) mit Hilfe der neuen Quantenmechanik.) Auf diese Weise bleibt die Anzahl der Termkomponenten dieselbe, aber die Zahl der zulässigen Kombinationen wird größer, als in der ursprünglichen Deutung von Sommerfeld, wodurch die Übereinstimmung mit der Erfahrung hergestellt wird (vgl. aber Leo[706d])).

Der Vorzug der „alkaliähnlichen" Auffassung des H und He^+-Spektrums besteht weiter in der Möglichkeit, mit Hilfe der neuen Quantenmechanik die relativen Intensitäten aller Linienkomponenten vorauszusagen (s. Sommerfeld und Unsöld[767c, 767e, 1019]). Fig. 31 zeigt — in einem verzerrten Maßstab, da sonst die Termkomponenten zu nahe aneinander liegen müßten — das Zerfallen der in Fig. 30 mit einfachen Strichen symbolisierten He^+-Terme $n = 1, 2, 3, 4$ in ihre Bestandteile. Man sieht, daß zum Term (n) n Termkomponenten gehören. Rechts sind die zugehörigen Werte von l und j angeschrieben. Viele Termkomponenten bestehen in Wirklichkeit aus zwei zusammenfallenden Termen mit verschiedenen l-Werten. Bei den drei untersten Termen sind als Beispiel die spektroskopischen Termbezeichnungen nach S. 210 hinzugefügt, die aus den Quantenzahlen n und j und den Buchstaben S, P, D usw. (statt der Zahlen $\Sigma l = l = 0, 1, 2\ldots$) bestehen; der obere Index 2 ($= 2\,\Sigma s + 1$) deutet auf die Dublettstruktur des Spektrums (2 verschiedene j zu einem (n, l)). Oben sieht man das Zustandekommen der Linie 4686 Å, die aus 8 Komponenten besteht. Daß es nur acht sind, und nicht $3 \times 4 = 12$, ist bedingt durch das Walten der beiden Auswahlregeln $\Delta l = \mp 1$ und $\Delta j = \mp 1$ oder 0 (S. 199).

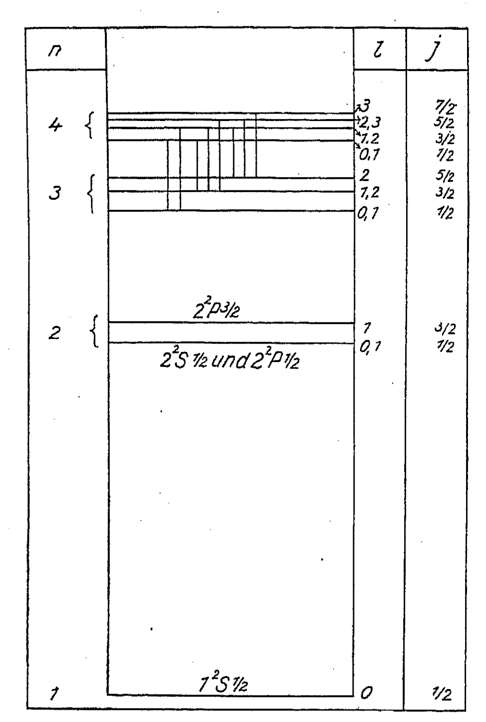


Fig. 31. Feinstruktur der He^+-Terme.

Die neue Quantenmechanik zeigt, daß man von diesen Vorstellungen ausgehend zu genau demselben Ausdruck für die Energie der zu verschiedenen n-Werten gehörigen Stufen kommt, wie nach der Bohrschen Theorie. Die Anschaulichkeit der letzteren geht aber teilweise verloren. Denn dem Grundzustande des H und He^+ entsprechen jetzt die Quantenzahlen $n = 1$, $l = 0$ und $j = 1/2$. Wenn man diese Zahlen anschaulich deuten wollte, so müßte man sich folgendes vorstellen. Drehimpulsmoment der Elektronenbahn ist gleich Null ($l = 0$); d. h. der Radiusvektor beschreibt keine endliche Flächen, die Bahn ist eine Gerade, die durch den Kern geht, und auf der das Elektron hin und zurück pendelt. Das Gesamtmoment des Atoms J ist gleich $1/2 \cdot \frac{h}{2\pi}$ ($j = 1/2$); dieses kommt zustande durch die Rotation des Elektrons um seine eigene Achse ($s = 1/2$, s. S. 203).

III. Das Spektrum des Heliumatoms.

Spektrallinien des Heliumatoms.

Das Spektrum des He-Atoms ist das sog. „Heliumbogenspektrum". Über sein Aussehen, Sichtbarkeitsgrenzen in Gemischen und Benutzung zur spektralanalytischen Heliumbestimmung s. S. 126, 132; (über das He-Bandenspektrum (He_2) vgl. S. 293 ff., über das He-Funkenspektrum (He^+) S. 211 ff.).

1. **Bestimmung der Wellenlängen.** Das Heliumbogenspektrum wird am einfachsten mit Hilfe einer Geißlerröhre bei einigen mm Druck erzeugt. Es besteht aus verhältnismäßig wenigen Linien, die ziemlich gleichmäßig auf das Gebiet von 2500 Å bis 10 000 Å (1 μ) verteilt sind. Hinter 2500 Å folgt im Ultraviolett eine Lücke, und erst bei 500—600 Å befindet sich wieder eine Gruppe starker Linien. Folgende Tabelle 77 enthält die Zusammenstellung der wesentlichsten Arbeiten, die sich mit der Wellenlängenmessung im Heliumbogenspektrum beschäftigt haben.

Tabelle 77.
Wellenlängemessungen im Heliumbogenspektrum.

Beobachter	Jahr	Meßgebiet	Inhalt der Arbeit
Crookes[771])	1895	Sichtbar, Ultraviolett (2420 – 7065 Å)	Erste, ungenaue Untersuchung des gesamten Spektrums
Runge und Paschen[772])	1895	id. 2500 – 7100 Å	Grundlegende Arbeiten über das He-Spektrum
Runge und Paschen[46])	1895	id. und Ultrarot bis 10 μ	Grundlegende Arbeiten über das He-Spektrum
Schneiderjost[773])	1904	Ultraviolett	2 weitere Linien im Ultraviolett
Rayleigh[774, 775])	1906/1908	Sichtbar	Interferometrische Präzisionsbestimmungen von 7 stärksten Linien
Paschen[776])	1908	Ultrarot	Ausmessung von 6 Grundlinien der Haupt- und der Bergmannserien im Ultrarot
Paschen[777])	1909	Ultrarot	2 neue Kombinationslinien im Ultrarot
Eversheim[778])	1910	Sichtbar	Interferometrische Präzisionsbestimmungen von 7 stärksten Linien
Paschen[779])	1911	Ultrarot	Neubestimmung der Linie 1 μ
Ignatieff[780])	1914	Ultrarot	Interferometrische Messung der Linien 1 μ und 2 μ
Merrill[781])	1917	Sichtbar, Ultraviolett (2900 – 7300 Å)	Präzisionsbestimmungen von 21 stärksten Linien
Fricke und Lyman[783])	1921	Entferntes Ultraviolett (bis 300 Å)	Auffindung und Ausmessung der „I Hauptserie" des Parheliums
Lyman[784])	1922	Entferntes Ultraviolett (bis 300 Å)	Auffindung und Ausmessung der „I Hauptserie" des Parheliums
Lyman[788])	1924	Entferntes Ultraviolett (bis 300 Å)	Auffindung und Ausmessung der „I Hauptserie" des Parheliums
Offerhaus[785])	1923	Sichtbar, Ultraviolett (3888 – 7285 Å)	Interferometrische Bestimmung von 19 Linien

Es ist noch zu erwähnen, daß, bevor noch das extreme Ultraviolett von Lyman erforscht wurde, Richardson und Bazzoni[782]) aus dem

Geschwindigkeitsspektrum der vom He-Licht lichtelektrisch erzeugten Elektronen auf die Existenz von Linien in der Gegend von etwa 420—500 Å geschlossen haben.

Über Wellenlängenmessungen an Linien, die nur in starken elektrischen Feldern auftreten ([796] bis [812])), vgl. S. 222 ff.

Tabelle 78.

Das Serienspektrum des He-Atoms.

Wellenlängen nach Paschen und Goetze, Seriengesetze der Linienspektren (Springer 1922) und nach Lyman [788]).

System	Serie	Bezeichnung	Wellenlängen für n =							
			2	3	4	5	6	7	8	∞ (Grenze) (ber.)
Parhelium	Hauptserie 1	$1^1 S_0 - n^1 P_1$	584,40	537,12	522,21	515,65	512,09	510,05	508,59	502
	Hauptserie 2	$2^1 S_0 - n^1 P_1$	20581,31	5015,68	3964,73	3613,64	3447,59	3354,55	3296,79	3121,75
	Scharfe Nebenserie .	$2^1 P_1 - n^1 S_0$		7281,36	5047,74	4437,55	4168,97	4023,97	3935,91	3679,75
	Diffuse Nebenserie 1	$2^1 P_1 - n^1 D_2$		6678,15	4921,93	4387,93	4143,76	4009,27	3926,53	3679,75
	Diffuse Nebenserie 2	$3^1 P_1 - n^1 D_2$			19090,58	—	—	—	—	8263,11
	Bergmannserie	$3^1 D_2 - n^1 B_3$			18693,4	12792,3	—	—	—	8192,84
Orthohelium	Hauptserie	$2^3 S_1 - \begin{cases} n^3 P_{1,2} \\ n^3 P_0 \end{cases}$	10830,32 10829,11	3888,65	3187,74	2945,10	2829,07	2763,80	2723,19	2600,47
	Scharfe Nebenserie	$\begin{cases} 2^3 P_{1,2} \\ 2^3 P_0 \end{cases} - n^3 S_1$		7065,72 7065,20	4713,37 4713,14	4120,99 4120,82	3867,63 3867,48	3732,99 3732,86	3652,10 3651,98	3421,98 3421,93
	Diffuse Nebenserie 1	$\begin{cases} 2^3 P_{1,2} \\ 2^3 P_0 \end{cases} - n^3 D$		5875,87 5875,62	4471,68 4471,48	4026,36 4026,19	3819,76 3819,61	3705,14 3705,00	3634,37 3634,24	3421,98 3421,93
	Diffuse Nebenserie 2	$\begin{cases} 3^3 P_{1,2} \\ 3^3 P_0 \end{cases} - n^3 D$			17003,28	—	—	—	—	7845,55
	Bergmannserie	$3^3 D - n^3 B$			18683,4	12784,1	—	—	—	8190,61

2. **Ordnung des Spektrums in Serien.** Runge und Paschen[772]) gelang schon 1895 eine vollständige Ordnung des Heliumspektrums in Serien. Das Spektrum zerfällt in zwei Teile (Systeme) — das sog. Parhelium- und Orthoheliumsystem (vgl. S. 6). Die Terme der beiden Systeme kombinieren nicht miteinander.

In jedem System haben Runge und Paschen[772]) drei Serien — eine „Hauptserie" und zwei „Nebenserien" — erkannt. Später wurden noch einige Serien entdeckt. In Tabelle 78 sind die wichtigsten Linien des Heliumbogenspektrums, nach Serien geordnet, zusammengestellt.

Von einigen Serien sind außer den in Tabelle 78 angeführten noch weitere Glieder (bei der Serie $2^1S_0 - n^1P_1$ bis $n = 20$) bekannt.

Außer der S. 197 schon angeführten Formel von Rydberg (Konstanten für die verschiedenen He-Serien, s. z. B. bei Ritz[790])) wurden zur Darstellung der Heliumserien noch folgende genauere Formeln angewandt:

$$\nu = A - \frac{B}{n^2} - \frac{C}{n^3}$$ (Formel von Runge und Paschen, Anwendung s. z. B. bei Merrill[781]))

$$\nu = A - \frac{B}{\left(n - c - \frac{d}{(n-c)^2}\right)^2}$$ (Ritz[790]))

$$\nu = A - \frac{B}{\left(n - c - \frac{d}{n}\right)^2}$$ (Hicks[791, 792]))

Vgl. auch Ramsay und RudorfB), S. 138—148; sowie das Buch von Fowler[793]).

3. **Feinstruktur der Heliumlinien.** Wie aus Tabelle 78 ersichtlich, sind alle Linien des Parheliums einfach (Singuletts). Nicht so einfach ist die Frage nach der Multiplettstruktur der Orthoheliumlinien. Nach Tabelle 78 erscheinen alle Linien, an deren Erzeugung der Term 2^3P teilnimmt, als Dubletts. Man wäre daher geneigt, das ganze Orthoheliumsystem als Dublettsystem aufzufassen. Dann müßten bei genauer Untersuchung alle Linien der Serie $2^3P - m^3S$ doppelt, diejenigen der Serie $2^3P - m^3D$ (mit dem Anfangslied $\lambda = 5876$, der gelben He-Linie), dreifach sein, da die Kombination eines doppelten P-Terms mit einem doppelten D-Term nach den Auswahlregeln drei „erlaubte" Linien gibt. Lohmann[817]) meinte, noch eine schwache dritte Komponente bei der D_3-Linie beobachtet zu haben und Ruark, Foote und Mohler[785a]) deuteten diese Beobachtung in dem Sinne, daß das o-He-Spektrum tatsächlich ein gewöhnliches Dublettspektrum sei. Ornstein und Burger[786]) wiesen demgegenüber auf den Umstand hin, daß die relative Intensität der Komponenten der D_3-Linie der für alle Dublettspektren gültigen Regel (Verhältnis 1:2) widerspricht. Im Einklang mit dem „spektroskopischen Wechselsatz" (ungerade Multiplizitäten in geraden Gruppen des Periodischen Systems) sei das o-He-Spektrum als ein „verborgenes" Triplettspektrum mit zwei zusammenfallenden Komponenten zu deuten (vgl. S. 227). Brunetti[787]) fand, daß die dritte Lohmannsche Komponente nicht existiert. Burger[788a]) bestimmte genauer die Intensitäten der Komponenten von 6 nach 2^3P führenden Linien

und fand, daß die schwächere Linie stets achtmal weniger intensiv ist als die stärkere. Dieses entspricht einem „verborgenem Triplett“, da für Triplettlinien das normale Intensitätsverhältnis 1:3:5 lautet.

Nach vergeblichen Versuchen von McNair und McCurdy[788b]) gelang es schließlich Houston[789]), die stärkeren Komponenten der Linien 5876 Å und 7065 Å tatsächlich in zwei Linien mit dem Intensitätsverhältnis 5:3 aufzulösen, die ganz nahe beieinander liegen (z. B. 5875,601 und 5875,643 Å), und damit die Triplettheorie des o-He-Spektrums experimentell zu bestätigen. Auch gelang es ihm sowie McCurdy[795b]), die Linie 3889 Å (2^3S-3^3P) wenigstens in zwei Komponenten zu trennen, also zu zeigen, daß auch der Term 3^3P komplex ist.

4. **Das Heliumspektrum im elektrischen Felde.** Der Einfluß eines starken elektrischen Feldes auf das Heliumspektrum besteht im Auftreten neuer und in einer Verschiebung und Aufspaltung der auch ohne Feld vorhandenen Linien. Uns interessiert zunächst der erste Effekt, d. h. das Auftreten von Linien, deren Verschiebung mit wachsendem Feld zeigt, daß sie für das Feld Null mit keiner der „gewöhnlichen“ He-Linien zusammenfallen. Sie sind also kein Ergebnis einer elektrischen Aufspaltung der alten Linien, sondern repräsentieren selbständige Linien des He-Spektrums, deren Intensität aber erst bei Anlegung eines äußern Feldes merklich wird.

Elektrische Vervollständigung des Heliumspektrums. Koch[800]), Stark und seine Schüler [Stark[804]), Liebert[805, 806]), Stark und Hardtke[807])], sowie Tschulanowsky[809]) und Foster[808, 810, 810b]) haben eine große Anzahl von Heliumlinien, die nur in starken elektrischen Feldern auftreten, ausgemessen. Es hat sich gezeigt, daß alle diese Linien sich in Serien einordnen lassen, und zwar entstehen sie durch die Kombinationen von denselben Termfolgen, S, P, D, B, E, F (S. 210) ($l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), wie die „feldfreien“ Linien. Es sind aber Kombinationen, die vom „Auswahlprinzip“ $\Delta l = \mp 1$ (S. 199) verboten sind. Dieses Auswahlprinzip wird in starken elektrischen Feldern „aufgehoben“; daher kombiniert jetzt jeder Term mit jedem andern (sofern wir von der feineren Struktur der Linien absehen, die auch weiterhin vom zweiten Auswahlprinzip der S. 199, $\Delta j = \mp 1$ oder 0 beherrscht bleibt).

Statt des „ausgewählten“ Seriensystems der Tabelle 78 erhalten wir in einem starken elektrischen Feld das „vollständige“ Seriensystem, das wir in Tabelle 79 symbolisch wiedergeben.

Die Linien der Serien 2S—nB, E, F.. und 2P—nB, E, F.. liegen alle sehr nahe an den Linien der „erlaubten“ Serien 2S—nP und 2P—nD, da die Terme D, B, E, F usw. für gleiches n sich nur wenig voneinander unterscheiden (vgl. Tabelle 80 und Fig. 32). Daher wurden diese Linien zuerst als Aufspaltungskomponenten der Linien 2S—nP und 2P—nD gedeutet. Die richtige Deutung wurde unabhängig von Stark und Hardtke[807]), Bohr[806a]) und Tschulanowsky[809]) gegeben.

Aufspaltung der Heliumlinien im elektrischen Feld. Die von Stark[796]), Stark und Wendt[797]), Stark und Kirschbaum[798]) und Liebert[805]), sowie von Nyquist[803]), Brunetti[801, 802]) und Takamine und Joshida[799]) an den Linien der Serien 2P—nD und 2S—nD beobachteten „Aufspaltungen“ im elektrischen Felde haben sich nach dem oben Gesagten als neue Linien erwiesen. An allen übrigen He-Linien wurden in obigen Arbeiten keine Aufspaltungen, sondern nur Verschiebungen beobachtet. Nur in besonders starken Feldern hat sich in Untersuchungen

Tabelle 79.

Das vollständige Serienspektrum des Heliums im elektrischen Feld.

1 S–n S	(n=2, 3...)				
***1 S–n P**	(n=2, 3...)				
1 S–n D	(n=3, 4...)				
1 S–n B	(n=4, 5...)				
1 S–n E	(n=5, 6...)				
1 S–n F	(n=6, 7...)				
.....	.....				
2 S–n S	(n=3, 4...)	***2 P–n S**	(n=3, 4...)		
***2 S–n P**	(n=2, 3...)	**2 P–n P**	(n=3, 4...)		
2 S–n D	(n=3, 4...)	***2 P–n D**	(n=3, 4...)		
2 S–n B	(n=4, 5...)	**2 P–n B**	(n=4, 5...)		
2 S–n E	(n=5, 6...)	**2 P–n E**	(n=5, 6...)		
2 S–n F	(n=6, 7...)	**2 P–n F**	(n=6, 7...)		
.....	.....	.....	.....		
3 S–n S	(n=4, 5...)	*3 P–n S	(n=4, 5...)	3 D–n S	(n=4, 5...)
*3 S–n P	(n=3, 4...)	3 P–n P	(n=4, 5...)	*3 D–n P	(n=3, 4...)*)
3 S–n D	(n=3, 4...)	***3 P–n D**	(n=4, 5...)*)	3 D–n D	(n=4, 5...)
3 S–n B	(n=4, 5...)	3 P–n B	(n=4, 5...)	***3 D–n B**	(n=4, 5...)
3 S–n E	(n=5, 6...)	3 P–n E	(n=5, 6...)	3 D–n E	(n=5, 6...)
3 S–n F	(n=6, 7...)	3 P–n F	(n=6, 7...)	3 D–n F	(n=6, 7...)
.....	.....	.....	.....	.....	.....

. . . .

*) Im Parhelium; im Orthohelium muß nach Tabelle 80 die Serie 3 P–n D mit n=3 und die Serie 3 D–n P mit n=4 beginnen.

Nur die mit * versehenen Serien sind „erlaubte" Serien; davon sind die tatsächlich beobachteten (Tabelle 78) fett gedruckt. Die übrigen fett gedruckten Serien sind in starken elektrischen Feldern beobachtet worden; dabei ist zu beachten, daß die von 1 S ausgehenden Linien im extremen Ultraviolett und die von 3 S, 3 P und 3 D ausgehenden im Ultrarot liegen und diese Gebiete noch nicht vollständig untersucht werden konnten.

von Liebert[805]), Nyquist[803]), sowie in den neueren Arbeiten von Takamine und Kokubu[807a]) und Tschulanowsky[809]) eine „Feinaufspaltung" gezeigt; da die Kombinationsmöglichkeiten der „feldfreien" Terme durch das Schema der Tabelle 79 erschöpft sind, ist diese Aufspaltung als der Anfang des eigentlichen Stark-Effekts, d. h. eines Zerfallens der Linien in einzelne Komponenten, die beim Felde Null zusammenfallen, zu deuten.

Über den Starkeffekt im Helium vgl. noch die neueren Arbeiten von Foster[810b, 810d]) und Devey[810a]); speziell über die Intensitäten der verbotenen Serien Takamine und Werner[810c]).

Einfluß der Druckerhöhung auf das He-Spektrum. Wie Merton[812]) zeigte und Stark[812a]) besonders betonte, wirkt eine Druckerhöhung in derselben Weise auf das He-Spektrum, wie das Anlegen eines äußern Feldes; die „verbotenen" Linien treten auf, die „feldfreien" werden verschoben. Man muß hierin den Einfluß der elektrischen Felder suchen, die die Atome umgeben; beim hohen Druck ist der Einfluß dieser Atomfelder natürlich am größten. Holtsmark[811]) versuchte, aus der Einwirkung des Heliums auf das Spektrum des Wasserstoffs Schlüsse

auf die Verteilung der elektrischen Ladungen im Heliumatom zu ziehen; doch war eine genaue Rechnung noch nicht möglich.

5. **Das Heliumspektrum im magnetischen Felde.** Die Untersuchungen des Zeemanneffekts im Helium[813—820] (vgl. auch Waran[399 a]), insbesondere diejenigen von Lohmann[816, 817] und von Paschen und Back[820] haben gezeigt, daß alle Heliumlinien ein sog. „normales Lorenzsches Triplett" geben. Bei den Dublettlinien sind es die Hauptlinien, welche ein normales Triplett zeigen, während die Begleiter eine kompliziertere Aufspaltung (Sextett) aufweisen. Jedenfalls zeigt sich im Helium-Dublettsystem, wie Paschen und Back betonen, wie wir sie z. B. bei den D-Linien des Natriums vorfinden, und wie sie von der Theorie allgemein für Dubletterme gefordert wird; dies ist eine der Ursachen, warum man das Orthoheliumsystem nicht für ein „regelrechtes" Dublettsystem hält (S. 227).

Das Heliumtermsystem.

Abgesehen von den Aufspaltungen im elektrischen und magnetischen Felde lassen sich nach S. 221 und 222 alle He-Linien in Serien ordnen. Aus der Kenntnis der Serienformeln folgt die Kenntnis der Seriengrenzen und daraus nach S. 195 diejenige der Einzelterme. Wir stellen die so berechneten Termwerte des Heliumatoms in Tabelle 80 zusammen.

Empirische Zuordnung der Quantenzahlen n, l, j. Tabelle 80 zeigt folgende Termmannigfaltigkeit a) zwei selbständige Termsysteme, die nicht miteinander kombinieren; b) im Parheliumsystem 4 Termfolgen, je eine vom Typus s, p, d und b; alle Terme sind „einfach" (Singulett-Terme); c) im Orthoheliumsystem ebenfalls 4 Termfolgen — s, p, d und b. Nur der größte p-Term (29223 cm^{-1}) ist deutlich doppelt; alle Linien, die von ihm oder zu ihm führen, sind Dubletts (Tabelle 78).

Nach allgemeinen spektroskopischen Regeln müssen aber, wenn ein Term doppelt ist, auch alle andern Terme desselben Systems doppelt sein (mit Ausnahme der S-Terme, die stets einfach sind). Die Aufspaltung der übrigen Orthoheliumterme, außer 2P, ist aber so klein, daß sie sich bis zuletzt der direkten Bestimmung entzogen hat (so ist z. B. [s. Tabelle 78] nur die erste Linie der Hauptserie 2S — mP als Dublett beobachtet worden, während in allen folgenden Linien die beiden Komponenten praktisch zusammenfallen). Houston[789] hat aber neuerdings die Aufspaltung der Linie 3889 Å, also die Dublettstruktur des Terms 3P, bewiesen.

Man kann also auf rein empirischen Wege (S. 198—201) folgendes über die Quantenzahlen der Helium-Terme aussagen:

a) Es lassen sich den 4 Termfolgen innerhalb jedes Systems durch Anwendung der Regel $\Delta l = \mp 1$ die l-Werte 0, 1, 2 und 3 zuordnen.

b) Unter Benutzung der Rydbergschen Serienformel innerhalb jeder Termfolge sind die n-Werte den Termen so zuzuordnen, daß die Rydberg-Korrektur σ möglichst klein wird (S. 201 Anm.). Alle Terme mit gleichem n müssen dann etwa gleichgroß sein. Wie aus Tabelle 80 ersichtlich, führt dieses Verfahren zu dem Schluß, daß in allen Termfolgen des Heliums $n_0 = l + 1$ ist (S. 202). Nur in der s-Folge ($l = 0$) des Orthoheliums fehlt der Term mit $n = 1$. Weiter unten wird gezeigt, daß dieses Fehlen eine einfache Folge der Paulischen Regel ist.

Tabelle 80.

Das Termsystem des Heliumatoms (in cm^{-1}).

Zahlen nach Paschen und Goetze, Seriengesetze der Linienspektren (Springer 1922).

n = \ l =	Parheliumterme 0	1	2	3	Orthoheliumterme 0	1	2	3
	$n^1 S_0$	$n^1 P_1$	$n^1 D_2$	$n^1 B_3$	$n^3 S_1$	$n^3 P_{0,1,2}$	$n^3 D_{1,2,3}$	$n^3 B_{2,3,4}$
1	198 300 *)							
2	32 033,30	27 175,852			38 454,682	{ 29 223,87 { 29 222,85		
3	13 445,94	12 101,98	12 205,78		15 073,92	12 746,08	12 209,10	
4	7 370,50	6 818,05	6 864,29	6 857,76	8 012,54	7 093,58	6 866,17	6 858,22
5	4 647,22	4 368,25	4 392,46	4 390,69	4 963,67	4 509,93	4 393,52	4 389,00
6	3 195,83	3 035,83	3 049,98	† 3 048,65	3 374,54	3 117,79	3 050,63	—
7	2 331,81	2 231,59	2 240,69	† 2 239,59	2 442,37	2 283,28	2 241,01	—
8	1 775,97	1 709,44	1 715,27	—	1 849,21	1 743,92	1 715,58	—
9	1 397,87	1 351,05	1 355,51		1 448,63	1 375,32	1 355,37	—
10	1 128,64	1 094,59	1 097,92		1 165,24	1 112,37	1 097,70	—
11	—	904,82	907,38		957,95	918,02	907,25	—
12	780,74	760,44	762,46		801,31	770,56	762,33	—
13	655,22	648,05	649,81		680,02	655,93	649,53	—
14	—	558,85	560,82		583,87	565,15	560,06	—
15	—	486,88			508,37	491,89	487,95	—
∞	0	0	0	0	0	0	0	0

*) Nach Lyman[788]) berechnet. Von einigen Termfolgen sind noch weitere Terme bekannt (bis n = 22). Die Terme mit höherem l (l = 4, 5 . . . d. h. die sogen. E, F usw.-Terme) sind noch nicht bestimmt worden; auch die Striche in Tabelle 80 entsprechen den empirisch noch nicht bestimmten Termen.

†) Nach Tschulanowsky[809]).

c) Die Zuordnung der j-Werte ist auf empirischem Wege nicht durchführbar, da eine Anwendung der Regel $\Delta j = \mp 1$ oder 0 im Parheliumsystem als Singulettsystem überhaupt unmöglich, im Orthoheliumsystem infolge zu schwacher Auflösung der Linien in Komponenten noch nicht möglich gewesen ist.

Das Nichtkombinieren der Orthohelium- mit den Parheliumtermen ist eine singuläre Tatsache, die in andern Bogenspektren (auch in solchen mit mehreren Termsystemen, wie bei den Erdalkalien) keine Analogie findet und durch die allgemeinen Auswahlregeln der l- und j-Zahlen nicht erklärt werden kann.

Theoretische Zuordnung der Quantenzahlen n, l, j. Vom Standpunkt der S. 198—210 entwickelten modellmäßigen Deutung der Quantenzahlen ist beim Helium genau dieselbe Termmannigfaltigkeit zu erwarten wie bei den Erdalkalimetallen, die ebenfalls zwei äußere Elektronen besitzen (Slater[767b])). Die beiden Elektronen des Heliums haben nach Tabelle 73 im Normalzustand die Bahnimpuls-Quantenzahlen $l = 0$; jedes Elektron besitzt aber ein Kreiselmoment mit der Quantenzahl $s = 1/2$.

Es ist also $n_1 = n_2 = 1$, $l_1 = l_2 = 0$ und $j_1 = j_2 = 1/2$. Nach der Paulischen Regel muß dann $m_1 = +1/2$ und $m_2 = -1/2$ sein, damit die beiden Elektronen sich wenigstens nach ihren m-Werten unterscheiden. Daraus folgt, wie schon S. 209 erwähnt, $m = \sum_{1,2} m_i = 0$ und $j = \sum_{1,2} j_i = 0$. Der „Grundterm" des Heliums hat also $n = 1$, $l = \sum_{1,2} l_i = 0$ und $j = 0$. Er erhält daher nach S. 210 die Bezeichnung 1^1S_0.

Die möglichen angeregten Zustände des Heliumatoms lassen sich leicht abzählen, und zwar unter der Annahme, daß das eine Elektron dauernd auf einer 1 s-Bahn ($n_1 = 1$, $l_1 = 0$, $j_1 = 1/2$) bleibt, während das zweite angeregt wird. Wenn sich das zweite Elektron auf einer Bahn mit $l_2 > 0$ (und beliebigem n_2) befindet, so sind für j_2 zwei Werte: $j_2 = l_2 + 1/2$ und $j_2 = l_2 - 1/2$ möglich. Jeder dieser beiden Werte gibt dann noch zwei verschiedene Kombinationen mit dem $j_1 = 1/2$:

a) $j = (l_2 + 1/2) - 1/2 = l_2$ und $j = (l_2 + 1/2) + 1/2 = l_2 + 1$,

b) $j = (l_2 - 1/2) - 1/2 = l_2 - 1$ und $j = (l_2 - 1/2) + 1/2 = l_2$;

es gehören also zu jedem l_2 ($\neq 0$) vier verschiedene Terme, mit drei verschiedenen j-Werten: $l_2 - 1$, l_2 und $l_2 + 1$.

Um nicht nur die Anzahl, sondern auch die Anordnung der Terme richtig voraussehen zu können, muß man nach S. 207 (Anmerkung) die Addition der vier Momente s_1, s_2, l_1 und l_2 zum Gesamtmoment j folgendermaßen vornehmen: man muß zunächst die möglichen ganzzahligen Werte von $\sum_{1,2} s$ und solche von $\sum_{1,2} l$ bestimmen, und dann erst j aus $\sum s$ und $\sum l$ bilden. Auch hier sind die Möglichkeiten leicht abzuzählen.

a) $\sum_{1,2} s = 0$ $\quad l_1 = 0$ $\quad \sum_{1,2} l = l_2$ $\quad j = l_2$. Eine Termfolge.

b) $\sum_{1,2} s = 1$ $\quad l_1 = 0$ $\quad \sum_{1,2} l = l_2$ $\quad \left.\begin{array}{l} j = l_2 - 1 \\ j = l_2 \\ j = l_2 + 1 \end{array}\right\}$ Drei Termfolgen.

Man erhält also wieder dieselben vier j-Werte zu jedem l_2 (> 0). Jetzt sieht man aber, daß die Termfolgen in zwei Systeme zerfallen: Das

Singulettsystem ($\Sigma s=0$) entspricht offenbar dem Parheliumsystem. Es ist also in diesem $j=l_2$ zu setzen. Der Grundterm hat ebenfalls $\Sigma s=0$, gehört also dem Parheliumsystem an. Das Triplettsystem ($\Sigma s=1$) muß dem Orthoheliumsystem entsprechen. Da in diesem System s_1 und s_2 gleichgerichtet sind, wäre bei $l_1=l_2=0$ $m_1=m_2$; nach der Paulischen Regel kann also das System keinen „Grundterm" mit $n_1=n_2=1$ und $l_1=l_2=0$ enthalten, was mit dem empirischen Befund übereinstimmt.

Folgende Tatsachen sind mit diesem Schema zunächst noch nicht im Einklang:

a) Warum erscheint das Orthoheliumsystem als Dublettsystem und nicht als Triplettsystem? Es ist hier auf das S. 221 über die relative Intensität und S. 224 über die Zeemannaufspaltung der „Dublett"-Komponenten im Orthohelium Gesagte zu verweisen. Nach diesen beiden Kriterien ist das Orthoheliumspektrum jedenfalls kein „gewöhnliches" Dublettspektrum. Vielmehr deutet das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten 1:8 auf ein „verborgenes" Triplett (gewöhnliches Intensitätsverhältnis 1:3:5), in dem zwei Komponenten praktisch zusammenfallen. Neuerdings gelang es Houston[789]), wie schon S. 222 erwähnt, mit Hilfe eines sehr stark auflösenden Spektroskops tatsächlich nachzuweisen, daß die starken Komponenten der o-He-Dublettlinien in Wirklichkeit aus je zwei Linien bestehen. Es bleibt somit nur die Frage, warum der Abstand der drei Termkomponenten im He-Triplettsystem den in andern Triplettsystemen gefundenen Regeln nicht entspricht. Diese Erscheinung wird z. B. von Heisenberg[889 b]) mit Hilfe der neuen Quantenmechanik gedeutet.

b) Warum kombinieren die Orthoheliumterme nicht mit Parheliumtermen? In den Spektren der Erdalkalien sind Kombinationen von Singulettermen mit Triplettermen wohl bekannt. Im Heliumspektrum scheint dagegen eine besondere „Auswahlregel", die man durch $\Delta \Sigma s=0$ ausdrücken konnte, wirksam zu sein. Es ist aber zu bemerken, daß auch in den Spektren der Erdalkalien die „intersystemaren" Kombinationen stets relativ wenig intensiv sind. Eine Erklärung dafür, warum sich diese Auswahlregel im Heliumspektrum besonders verschärft, s. z. B. im Buch von Hund[928 a]). Lyman[788]) hat im extremen Ultraviolett eine Linie bei 591,65 Å gefunden, die er als eine „intersystemare" Kombination (1^1S-2^3P) auffaßt.

Zur **symbolischen Bezeichnung** der He-Terme ist folgendes zu sagen: da $l_1=0$ und also $\sum_{1,2} l=l_2$ ist, so sind die Bezeichnungen mit kleinen Buchstaben s, p, d... ($l_2=0, 1, 2...$) im Heliumspektrum (nach S. 210) mit denjenigen durch große Buchstaben S, P, D... ($\Sigma l=0, 1, 2....$) gleichbedeutend. Die empirisch definierten „Laufzahlen" sind mit den wahren Quantenzahlen n identisch, da der Grundterm „einquantig" ist. Der S. 210 definierte obere Index $r=2\Sigma s+1$ beträgt für das p-He 1 (Singulettsystem), für o-He 3 (Triplettsystem). So erklären sich die schon in Tabelle 79 und 80 benutzten Termsymbole.

Zum Schluß wird eine **graphische Darstellung des Heliumtermsystems** und des Heliumbogenspektrums (Fig. 32) gegeben.

An dieser Figur sieht man, wie tief der Grundterm 1^1S unterhalb der übrigen „angeregten" Terme liegt. Von diesen konnten nur diejenigen mit

$n \leq 6$ aufgetragen werden, da sie nachher zu dicht aneinander liegen. Die Figur ist im richtigen Maßstab gezeichnet, bis auf die Dublettaufspaltung des 2^3P-Terms und die relative Verschiebungen der S, P, D und B-Terme mit gleichem $n = 3$ bis 6 gegeneinander, die stark vergrößert sind; die Terme mit gleichem n sind zu einem Linienzug verbunden. Die schrägen Verbindungslinien deuten das Zustandekommen der in Tabelle 78 an-

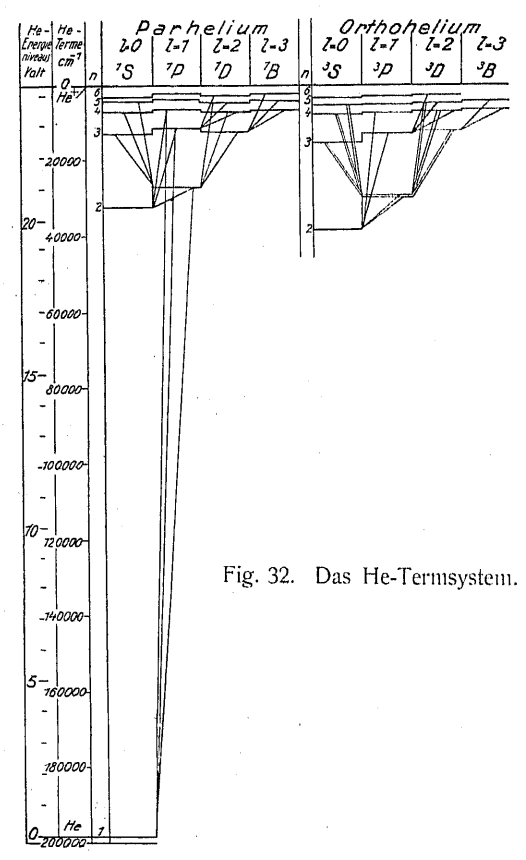


Fig. 32. Das He-Termsystem.

geführten Serien am Beispiel ihrer ersten drei Glieder an. Man sieht, wie alle diese Serien dem Auswahlprinzip $\Delta l = \mp 1$ genügen. Die Projektion dieser Verbindungslinien auf die Vertikale gibt die Wellenzahl ν.

Der tiefste Term des Orthoheliums ist der 2^3S-Term. Wenn das Atom durch Strahlung oder auf irgendeinem andern Wege in diesen Zustand gekommen ist, so ist sein Übergang zum Normalzustand 1^1S durch zwei Auswahlprinzipien: $\Delta l = \mp 1$ und $\Delta s = 0$ verboten. Das Atom kann diesen Zustand nur durch Absorption oder durch Einwirkung fremder Atome (S t a r k-Effekt, Stoß, vorübergehende Verbindung) verändern. Der Zustand 2^3S muß also m e t a s t a b i l sein; ein isoliertes He-Atom kann ihn nicht spontan verlassen. Auch der Zustand 2^1S ist metastabil, jedoch ist sein spontanes Verlassen nur durch eine Auswahlregel $\Delta l = \mp 1$ verboten; daher genügen hier geringere äußere Einflüsse, um eine Rückkehr zum Normalzustand zu ermöglichen.

Prüfung des Helium-Termsystems an der Absorption.

Absorption im unangeregten Helium. Schon vielfach ist der Term 1^1S als Grundterm des Heliums bezeichnet worden. Dieses folgt aus seiner Größe und der darauf beruhenden Zuordnung der Quantenzahl $n = 1$. Einen direkten Beweis müßten Absorptionsmessungen geben; denn nach dem Schema der Fig. 32 müßten die Linien der Lymanschen Hauptserie $1^1S - n^1P$ Absorptionslinien des Heliums sein. Heliumgas ist bis weit ins Ultraviolette vollkommen durchsichtig; daraus konnte schon früher, ehe die Lymanschen Messungen ausgeführt wurden, gefolgert werden, daß der tiefste damals bekannte Term, 2^3S, kein Grundterm des Heliums sei; denn die von 2^3S ausgehenden Linien der Serie $2^3S - 2^3P$ liegen nach Tabelle 78 im Ultrarot und im nahen Ultraviolett, ihre Absorption wäre leicht nachzuweisen. Einen Beweis dafür, daß die im extremen Ultraviolett gelegenen Lymanschen Linien vom Helium tatsächlich absorbiert werden, bilden die Versuche von Hughes und Poindexter[794]). Diese Verfasser zeigten nämlich, daß, wenn man Helium durch Elektronenstöße anregt, und die dann emittierte Strahlung photoelektrisch mißt, der Effekt von der Entfernung der photoelektrisch beeinflußten Elektrode von der Stelle der Anregung in einer Weise abhängt, die auf die Absorption der Strahlung im Gas hindeutet.

Wolf und Weatherby[794a]) haben auf ähnlichem Wege den Absorptionskoeffizienten des Heliums für seine „Resonanzlinie" 584,40 Å bestimmt. Schließlich hat Cuthbertson[795c]) die Auslöschung der extremultravioletten Linien eines Kohlebogens beim Durchgang durch Heliumgas direkt untersucht; er fand aber, daß die Absorption schon bei 800 Å einsetzt; das Ergebnis ist also mit dem Serienschema im Widerspruch.

Absorption im elektrisch angeregten Helium. Paschen[795]) zeigte, daß, wenn man Heliumlicht von einer Geißlerröhre durch eine zweite stromdurchflossene Heliumröhre schickt, die Linien der beiden Hauptserien $2^1S - n^1P$ und $2^3S - n^3P$ eine Absorption erleiden. Dabei zeigt die erste Linie der Orthohelium-Hauptserie, 1,08 μ (Tabelle 78) die Erscheinung der Resonanz; d. h. das absorbierte Licht wird mit derselben Wellenlänge nach allen Seiten ausgestrahlt, so daß der Endeffekt der Absorption dem einer starken Streuung gleichkommt. Demgegenüber wird die erste Linie der Parhelium-Hauptserie, 2,06 μ (Tabelle 78) nur teilweise reemittiert, während ein Teil der absorbierten Energie in Licht anderer Wellenlängen verwandelt wird. (Der Endeffekt der Absorption ist Streuung + Fluoreszenz.) Dieses Resultat ist nach dem Termsystem der Fig. 32 durchaus verständlich. Die Absorption der beiden Hauptserien erklärt sich durch Anhäufung der metastabilen Atome in den Zuständen 2^1S und 2^3S, die durch Elektronen- und Ionenstöße im stromdurchflossenen Rohr erzeugt werden. Die Resonanz der Linie 1,08 μ beruht darauf, daß die durch Absorption in den Zustand 2^3P gebrachten Atome keine andere Emissionsmöglichkeit haben, als nur die Reemission der absorbierten Linie (s. Fig. 32); dagegen können die durch Absorption von 2,06 μ in den Zustand 2^1P gebrachten Atome außer zurück nach 2^1S noch direkt in den Grundzustand 1^1S übergehen.

Dieses Ergebnis von Paschen hat eine große Bedeutung bei der Aufstellung des Helium-Termsystems gehabt.

Nach Paschen wird die Resonanz im elektrisch angeregten Helium

durch Spuren von Verunreinigungen vernichtet. Auch dies ist verständlich, da die Anhäufung der metastabilen Heliumatome durch Zusammenstöße mit fremden Molekeln gestört wird. Die metastabilen Atome haben nämlich eine nur kleine Ionisierungsspannung (24,45 — 19,78 = 4,67 Volt) und müssen als chemisch aktiv angesehen werden. Die spektralen Ergebnisse berühren sich hier mit den S. 292 zu besprechenden Beobachtungen über die chemische Aktivität des elektrisch angeregten Heliums; auch die Bildung der He_2-Molekeln (S. 293 ff.) ist sicher ein Ergebnis der chemischen Aktivität der metastabilen Heliumatome, besonders derjenigen im Zustande 2^3S, denen wir nach S. 228 die größte Lebensdauer zuschreiben müssen.

Neuerdings wurde die Absorption im angeregten Helium noch von McCurdy[795b]) und Dorgelo und Washington[795a]) untersucht.

Bekanntlich zeigt sich in der Nähe der Absorptionslinien eines Gases die sog. anomale Dispersion. Von Ladenburg, Kopfermann und Carst[1176]) wurde festgestellt, daß im elektrisch angeregten Helium auch diese Erscheinung z. B. in der Nähe der gelben D_3-Linie 5876 Å (2^3P — 3^3D) beobachtet werden kann.

Prüfung des Helium-Termsystems nach der Elektronenstoßmethode.

(Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen[821—827])).

Wir gehen nun, wie S. 214, vom Termsystem zum System der Energieniveaus über. Wir nehmen an, der Term 1^1S, T = 198 300, sei der Grundterm des Heliums, schreiben ihm nach S. 193 die Energie W = 0 zu, und tragen von diesem Term ausgehend auf Fig. 32 links die Energieskala in Volt auf (1 Volt = 8110 cm^{-1}). Das Termsystem der Fig. 32 wird dadurch zum Energieniveausystem des Heliumatoms zwischen dem Normalzustand und dem Zustand der einfachen Ionisation (vgl. Fig. 30 auf S. 214). Wir können nun dieses System nach dem Elektronenstoßverfahren prüfen. Geschichtlich ging die Entwicklung in umgekehrter Richtung, indem die Bestimmung der kritischen Spannungen noch vor der Auffindung der zum Grundterm führenden ultravioletten Linien die Berechnung des Grundterms zuerst ermöglicht hatte.

Die Erscheinung des unelastischen Elektronenstoßes wurde 1913 von Franck und Hertz[828]) entdeckt. Sie fanden dabei die erste kritische Spannung im Helium bei 20,5 Volt; diese wurde zunächst für die Ionisierungsspannung gehalten. Das Ergebnis wurde 1914—17 von Pawlow[829]), Bazzoni[830]) und Benade[831]) bestätigt.

1. **Ionisierungsspannung** (V_J). Bohr sprach zuerst die Vermutung aus, daß es sich bei 20,5 Volt um Anregung des Heliumatoms, und um keine Ionisierung handelt; denn er berechnete aus seinem ersten Heliumatommodell (S. 238) die Ionisierungsspannung V_J = 29 Volt. Auch aus den Versuchen von Richardson und Bazzoni[782]) über den Photoeffekt im Helium (s. S. 219), von Aston[1131]) über den Kathodenfall und von Cuthbertson[1167]) über den Brechungsindex (s. Tabelle 110, S. 310) folgte indirekt, daß die Ionisierungsspannung des Heliums bei etwa 25—30 Volt liegen muß. Tatsächlich gelang es Horton und Davies[839]) und Franck und Knipping[833]) im Jahre 1919 eine zweite über 20 Volt liegende kritische Spannung zu entdecken, und zu zeigen, daß

bei dieser Spannung die Heliumatome nicht zum Strahlen angeregt, sondern tatsächlich ionisiert werden. Ihr Wert wurde folgendermaßen angegeben:

Franck und Knipping[833])	25,4 Volt	Horton und Davies[839])	25,7 Volt
Franck und Knipping[835])	25,25 „	Horton und Davies[840])	25,6 „
Déjardin [845])	25,2 „	Horton und Bailey[841])	25,0 „

Wie aus Fig. 32 ersichtlich, stimmen diese Zahlen mit den spektroskopischen Daten nicht gut überein; denn aus der Lage des Grundterms auf der Skala der Termwerte bei 198300 folgt für die Lage des He^+-Zustandes auf der Skala der Energiewerte 24,45 Volt, und nicht 25,0—25,5. Diese Unstimmigkeit wurde offenbar, als Lyman[788]) 1922 die zum Grundterm führende „Hauptserie 1" des Parheliums entdeckte. Franck[836]) und Davies[844]) erklärten sie aus einem Fehler bei der Bestimmung der kritischen Spannungen, der mit der Eichung des Apparats zusammenhing. Als Eichwert diente nämlich die erste kritische Spannung des Heliums, die gleich 20,5 Volt gesetzt wurde; in Wirklichkeit aber wurde nicht die (tatsächlich existierende) kritische Spannung 20,5 Volt, sondern diejenige von 19,7 Volt zur Eichung verwendet, und daher fielen alle gemessenen Werte um etwa 0,8 Volt zu hoch aus.

Mackay[846]) führte 1923 eine Neubestimmung von V_J im Laboratorium von K. Compton aus, wobei die Skala des Apparats mit Quecksilber ($V_J = 10{,}4$ Volt) geeicht wurde. Es ergab sich

$$V_J = 24{,}5 \text{ Volt}$$

in guter Übereinstimmung mit den spektralen Daten.

2. **Umwandlungsspannung** (V_u). Weniger klare Resultate ergab zuerst die Untersuchung der unterhalb V_J liegenden Anregungsspannungen, in erster Linie der schon früher bekannten 20-Voltstufe. Aus dem Seriensystem des Heliums (Fig. 32) folgt (auch ohne Kenntnis des Grundterms 1^1S), daß 4,74 und 3,95 Volt unterhalb von V_J die beiden Terme 2^3S und 2^1S liegen müssen. Wenn $V_J = 24{,}45$ Volt ist, so müssen bei 19,7 und 20,5 Volt zwei Anregungsspannungen vorhanden sein, die bei roher Beobachtung in einer 20-Voltstufe zusammenfallen. Nachdem Landé 1920 auf diesen Umstand hingewiesen hatte, fanden Franck und Knipping[833]), daß die 20-Voltstufe tatsächlich aus zwei um 0,8 V. verschiedenen Stufen besteht. Die Intensität, mit welcher die beiden auftreten, hängt vom Druck und Potentialgradienten ab: bei großer freier Weglänge der Elektronen (niedrigem Druck) und steilem Potentialabfall ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron 20,5 Volt Geschwindigkeit erreicht und nicht seine Energie schon früher durch einen 19,7-Volt-Stoß verausgabt, natürlich größer als bei höherem Druck und flacherem Potentialgefälle. In einer zweiten Arbeit zeigten Franck und Knipping[835]), daß zwischen den beiden Stufen noch ein wesentlicher Unterschied besteht: bei der photoelektrischen Beobachtungsmethode (S. 193) verschwindet die erste Stufe bei zunehmender Reinheit des Gases, während die zweite an Intensität zunimmt. Dieses bedeutet nicht, daß die erste Stufe den Verunreinigungen angehört, sondern nur, daß sie im reinen Gas zu keiner Strahlungsemission führt. Der hier erzeugte Zustand des Heliumatoms muß also „metastabil" sein. Nur in Anwesenheit von Fremdmolekeln erfolgt der „Zerfall" dieses metastabilen Heliums, evtl. (nach S. 295) unter vorübergehender Verbindungsbildung, und dieser Zerfall kann auf verschiedene Weise Anlaß zu einer photoelektrisch wirksamen Strahlung geben.

Die absolute Höhe der beiden Stufen wurde zuerst zu 20,45 und 21,25 V. bestimmt. Jedoch müssen diese Werte (s. Franck[836]) derselben Korrektur unterzogen werden wie der ursprüngliche Wert der Ionisierungsspannung. Man erhält so für die erste kritische Spannung des Heliums den Wert 19,7 Volt. Glockler[846c]) fand neuerdings 19,85 Volt.

Die Existenz der beiden 20-Voltstufen wurde auch von Horton und Davies[842]) bestätigt. Jedoch sollten nach ihren Versuchen beiden Stufen photoelektrisch wirksame Strahlungen entsprechen. Nach Franck[837]) soll diese Folgerung auf sekundären Effekten beruhen. Das Ergebnis von Franck und Knipping steht nämlich im besten Einklang mit den spektralen Daten. Nach Fig. 32 entspricht die kritische Spannung 19,7 Volt dem Übergang vom Grundzustand 1^1S zum Orthoheliumzustand 2^3S („Umwandlung" des Parheliums in Orthohelium). Der Zustand 2^3S muß aber nach S. 228 metastabil sein; d. h. seine Anregung führt zu keiner Strahlung. Nur in Anwesenheit von Verunreinigungen erfolgt nach S. 230, 295 der „Zerfall" des Orthoheliums, evtl. auf dem Umweg über Molekelbildung, und dieser Zerfall kann auf verschiedene Weisen zur Emission einer photoelektrisch wirksamen Strahlung führen. Eine Linie $1^1S—2^3S$ hat sich in den spektralen Aufnahmen Lymans nicht nachweisen lassen. Der Befund von Franck und Knipping, wonach 19,7-Voltstöße nur in Anwesenheit von Verunreinigungen zu einer Strahlung führen, bildet den direkten Beweis für die Metastabilität des 2^3S-Zustandes. Historisch war es so, daß gerade dieser Befund Franck und Reiche[834]) zum Anlaß wurde, die Vorstellung vom „metastabilen Orthohelium" klar zu formulieren.

3. **Anregungsspannungen** (V_A). Die zweite 20-Voltstufe (bei 20,5 Volt) führt nach Fig. 32 zum Parheliumzustand 2^1S. Auch dieser Zustand ist nach S. 228 metastabil; jedoch wurde schon dort erwähnt, daß diese Metastabilität leichter zerstörbar sein muß als diejenige des Orthohelium-Zustandes 2^3S. So ist in genügend starken Feldern nach S. 222 die Emission von $1^1S—2^1S$ zu erwarten. Lyman[788]) fand auf seinen Spektralaufnahmen eine schwache Linie bei 600,5 Å, die diesem Übergang entspricht*). Daher ist es nicht verwunderlich, daß nach Franck und Knipping[833]) und ebenso nach Horton und Davies[842]) 20,5-Voltstöße photoelektrisch wirksam sind, also eine Strahlung anregen. Die eigentliche „Resonanzlinie" des Heliums müßte nach Tabelle 78 und Fig. 32 die Linie 584,40 Å sein, erstes Glied der „Hauptserie 1" des Parheliums. Franck und Knipping[835]) haben eine kritische Spannung, die der Anregung dieser Linie entsprechen muß, bei 21,05 Volt (korr.) gefunden. Gleichzeitig fanden sie noch eine Anregungsspannung bei 22,9 Volt (korr.), die nach Fig. 32 der Erreichung des 3^1P-Zustandes entsprechen muß. Somit ergibt sich folgende Übersicht über die direkt bestimmten Energieniveaus des Heliumatoms (Tabelle 81).

Über kritische Spannungen, die gleichzeitiger Ionisation und Anregung oder doppelter Ionisation in einem Akt entsprechen, s. S. 214; kritische Spannung zur Anregung des Bandenspektrums S. 295.

Davies[843]) konnte die Existenz der Zwischenstufen bei 21 und 23 Volt nicht bestätigen und schloß sich der seinerzeit verbreiteten Meinung an, wonach vom ganzen Linienspektrum nur die „Resonanzlinie"

*) Nach Sommer[706e]) soll aber diese Linie dem Bandenspektrum des Heliums angehören; Dorgelo und Abbinck[907a]) hielten sie für eine Neon-Linie.

Tabelle 81.

Energieniveaus des Heliums nach der Elektronenstoßmethode (Franck und Knipping) und nach spektralen Daten in Volt.

	Umwandlung	Anregung			Ionisation
Erreichter Zustand:	2^3S	2^1S	2^1P	3^1P	He^+
Krit. Spannung, spektr. berechnet	19,71	20,53	21,10	22,96	24,45
Krit. Spannung, elektr. gemessen	20,45	21,25	21,85	23,7	25,25
Krit. Spannung, elekr. gem. korrig.	19,65	20,45	21,05	22,9	24,45

einzeln anregbar sei, während alle andern Linien gleichzeitig mit der Ionisation auftreten. Diese theoretisch unbegründete Auffassung wurde später, insbesondere durch die Versuche von Hertz[838]) auch am Helium direkt experimentell widerlegt. Z. B. erscheinen bei einer Anregung des Heliums mit 23,6-Voltelektronen im Spektrum nur die Linien mit 2-, 3- und 4-quantigem Ausgangsniveau, während bei 24,4 Volt auch die den 5- und 6-quantigen Niveaus entsprechenden Linien auftreten. Dieses ist nach Fig. 32 gerade das nach der Bohrschen Frequenzbedingung zu erwartende Ergebnis. Es wurde neuerdings von Bazzoni und Lay[846a]) bestätigt.

Sponer[1047]) hat nach der S. 318 beschriebenen Methode der anomalen Weglänge alle 4 kritische Spannungen von Franck und Knipping in richtiger relativen Lage wiedergefunden (absolute Messung wurde nicht angestrebt).

Über die Messung der kritischen Spannung im Helium vgl. noch Dymond[846b]).

4. **Akkumulation der Stoßenergie; Niedervoltbogen; Lebensdauer des metastabilen Heliums.** Bei zahlreichen Untersuchungen [Bazzoni[830]), Benade und Compton[832]), Franck und Hertz[821]), Goucher[832a]), Déjardin[845]), Compton[847])] wurde die Beobachtung gemacht, daß im Helium schon bei etwa 20 Volt nicht nur Anregung, sondern wahre Ionisation stattfindet. Diese Erscheinung kann zunächst auf ungenügender Reinheit des Gases beruhen; denn die Strahlung, die die Heliumatome unter dem Einfluß von Stößen von 21—24 Volt emittieren, ist so kurzwellig (energiereich), daß sie jede im Gasraum vorhandene Verunreinigung (so z. B. Hg-Dämpfe, s. Déjardin[845])) ionisiert. In dieser Weise erklärte z. B. Goucher[832a]) die von ihm beobachtete Ionisation, und Horton und Bailey[841]) bemerkten, daß die 20-Voltionisation verschwand, wenn das Gas dauernd mit gekühlter Holzkohle in Berührung blieb.

Es kommt aber vor, daß auch im reinen Helium Ionisation schon unter 24,5 Volt auftritt, wie besonders Compton[847]) betonte. Man muß dabei an die S. 215 erwähnte „Akkumulation der Stoßenergie" denken. Diese Akkumulation kann in verschiedener Weise vor sich gehen. Zunächst wird ein Atom durch einen Stoß von 20—24 Volt angeregt. Wenn der entstandene Zustand „langlebig" genug ist, kann es vorkommen, daß das angeregte Atom noch einen zweiten Elektronentreffer erhält und auf diese Weise ionisiert wird. Andererseits kann das angeregte Atom seine Energie als Strahlung abgeben. Wenn diese die Eigenschaft der Resonanzstrahlung besitzt, so wird sie von Nachbaratomen absorbiert, dann wieder

reemittiert und wandert so im Gas von Atom zu Atom, bis sie aus dem Gefäß „hinausdiffundiert". Auf diesem Weg kann die Strahlungsenergie an irgendeinem Atom mit der Anregungsenergie eines Elektronenstoßes oder mit einer zweiten Menge Strahlungsenergie zusammentreffen und gemeinsam eine Ionisation hervorrufen. Wir erhalten also für die akkumulative Ionisation 4 Möglichkeiten: 1. Stoß + Stoß; 2. Stoß + Absorption; 3. Absorption + Stoß und 4. 2 × Absorption. Alle 4 Möglichkeiten werden durch hohe Elektronenstromdichte begünstigt, aber auch durch hohen Gasdruck, der die Diffusion der Strahlung und der angeregten Atome aus dem „Reaktionsraum" verzögert. Welche von ihnen spielt nun die Hauptrolle bei der beobachteten Ionisation?

Wenn man für die „Lebensdauer" des angeregten Zustandes die „gewöhnliche" Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-8} sec. einsetzt, so kommt man zum Schluß, daß die Wahrscheinlichkeit eines „Doppelstoßes" an einem Atom nur sehr gering ist, daß also die erste von den vier Möglichkeiten praktisch ausscheidet. Zu diesem Ergebnis gelangte besonders Compton auf Grund seiner Versuche (mit Olmstead und Lilly[847, 849, 850]) und Rechnungen[848, 851, 852, 853]). In ähnlicher Richtung bewegten sich auch die Schlußfolgerungen von Horton und Davies[842, 843, 854]); nach ihren Versuchen wäre sogar der Vorgang 4 (zweimalige Absorption) für die akkumulative Ionisation am wesentlichsten.

Anders wird die Sachlage, wenn man mit Franck und Reiche (s. S. 232) die Metastabilität des durch 19,7-Voltstöße erzeugten Orthoheliums annimmt. Dann wird die Wahrscheinlichkeit eines Doppelstoßes in erster Linie nur durch die Wegdiffusion der metastabilen Atome aus der „Reaktionszone" sowie durch Vorhandensein von Verunreinigungen beschränkt. Die Vorgänge, an denen Strahlungsabsorption teilnimmt, treten an Bedeutung zurück; und wenn die Energie der Elektronen unter 21 Volt liegt, so scheiden Strahlungswirkungen überhaupt aus, da nach Tabelle 81 erst 21,10-Voltstöße im Helium eine Resonanzstrahlung anzuregen imstande sind.

In diesem Sinne hat besonders Kannenstine seine Versuche gedeutet. Er fand zunächst[855]) mittelst eines rotierenden Spiegels, daß ein Lichtbogen im Helium sofort erlischt, wenn die Spannung unter 4,6 Volt fällt, daß aber der Abfall eine meßbare Zeit dauert, wenn die Spannung auf einen zwischen 4,6 und 20 Volt liegenden Wert erniedrigt wird; die Deutung ist, daß die im Gas vorhandenen metastabilen Atome durch Stöße über 4 Volt ionisiert werden (die Ionisierungsspannung des metastabilen Heliums müßte 24,5 — 19,7 = 4,8 Volt betragen); der Bogen erlischt erst, wenn alle diese Atome verbraucht sind. In weiteren Versuchen arbeitete Kannenstine[855, 856]) mit intermittierender Spannung: unter einer bestimmten „kritischen" Frequenz zündete der Bogen erst, wenn die Minimalspannung 25 Volt betrug, über dieser Frequenz schon bei 4—5 Volt Minimalspannung. Dieses wurde so gedeutet, daß im zweiten Fall die Periode der Spannung ungefähr gleich war mit der mittleren Lebensdauer des metastabilen Heliums, das somit die Erhaltung des Bogens in den Pausen ermöglichte. Aus den so bestimmten „kritischen Frequenzen" berechnete Kannenstine für die Lebensdauer des metastabilen Heliums zuerst[855]) 0,0025, dann[856]) 0,007 sec. Nach Franck und Reiche müßte die theoretische Lebensdauer des metastabilen Heliums unbeschränkt sein. Dempster[857]) hat versucht nachzuweisen, daß man unter gewissen Annahmen über den Reinheitsgrad des Heliums und die Diffusionsgeschwin-

digkeit der metastabilen Atome für die „praktische" Lebensdauer in der Versuchsanordnung von Kannenstine dieselbe Größenordnung berechnet, wie sie Kannenstine empirisch erhielt. Dagegen sah Compton[853]) in der Kannenstineschen „Lebensdauer" die Zeit, welche die Resonanzstrahlung zum „Hinausdiffundieren" aus der Entladungszone braucht.

Neuerdings hat Eckart[861]) die ganze Erklärungsweise angezweifelt; er schließt aus seinen Versuchen, daß die nach dem plötzlichen Abfall der Spannung noch fließenden Ströme nicht auf dem Zurückbleiben metastabiler Atome, sondern auf Gegenwart freier Ionen beruht.

Es steht also fest, daß bei Anwendung von hohen Stromdichten und Drucken im Helium verwickelte Erscheinungen der Energieakkumulation stattfinden, die zu einer Ionisierung schon zwischen der ersten Anregungsspannung und der Ionisierungsspannung führen; der genaue Mechanismus dieses Vorganges, und somit die Frage nach der Lebensdauer des metastabilen Heliums, ist aber noch nicht genügend geklärt.

Das Brennen des Bogens im Helium zwischen 19,7 und 24,5 Volt ist jedenfalls damit erklärt. Compton, Lilly und Olmstead[849]) haben aber zuerst beobachtet, daß der Bogen, einmal gezündet, auch bei Spannungserniedrigung bis 8 Volt noch nicht erlischt, also in einem Spannungsgebiet dauernd brennt, in welchem auch die akkumulative Ionisation nicht mehr möglich ist. Wir können mit Bär, v. Laue und Meyer[858]) den niedervoltigen Bogen oberhalb 19,7 V. als den „normalen niedervoltigen Lichtbogen" und den unter 19,7 V. als den „abnorm niedervoltigen" bezeichnen. Die Existenz des letzten scheint zunächst dem Bohrschen Prinzip zu widersprechen, nach dem die Atome von den Elektronen unterhalb der ersten kritischen Spannung überhaupt keine Energie aufnehmen können. Bär, v. Laue und E. Meyer[858]) sowie Eckart und Compton[860]) haben gezeigt, daß dieser Widerspruch nur ein scheinbarer ist, und auf dem spontanen Auftreten von Schwingungen im Bogen beruht; die Scheitelspannung liegt dabei stets oberhalb 19,7 Volt, so daß die Erscheinungen in diesem „abnorm niedervoltigen" Bogen denjenigen in den Wechselspannungsversuchen von Kannenstine gleich werden, und auf analoge Weise mit Hilfe des metastabilen Zustandes erklärt werden können. Eckart und Compton[860]) und Bär[859]) haben gefunden, daß nur bei äußerst hoher Elektronenstromdichte im Helium ein tatsächlich schwingungsfreier abnorm-niedervoltiger Bogen erhalten werden kann, der noch bei etwa 16,5 Volt brennt; auch dafür scheinen aber die Versuche von Eckart und Compton[860, 993]) eine Erklärung zu geben: es soll sich um eine Raumladungserscheinung handeln, die bewirkt, daß die Spannung von der Kathode zur Anode nicht gleichmäßig zunimmt, sondern in der Mitte ein Maximum besitzt, zwischen diesem Maximum und dem Glühfaden ist eine Spannungsdifferenz vorhanden, die groß genug ist, um die Ionisation zu bewirken.

Modellmäßige Deutung des Heliumspektrums.

Ein brauchbares Modell des Heliumatoms müßte folgende Eigenschaften erklären: chemische Trägheit; Diamagnetismus; Existenz zweier Termsysteme. Quantitativ müßte das Modell die richtige diamagnetische Suszeptibilität $\varkappa$, die richtige Dielektrizitätskonstante ε, sowie vor allem die in Tabelle 80 zusammengestellten und in Fig. 32 veranschau-

lichten Energiestufen ergeben; auch die Metastabilität des tiefsten Orthoheliumzustandes müßte ihre Erklärung finden. Es fragt sich nun, ob man imstande ist, ein mechanisches Modell, bestehend aus einem Kern (Masse 4, Ladung 2e) und zwei Elektronen anzugeben, das allen diesen Forderungen gerecht wird. Diese Frage ist vorläufig zu verneinen.

1. **Bohrsche Atommodelle.** Man war natürlich zunächst geneigt, bei der Aufstellung des Heliumatommodells dieselben Grundsätze zu verwenden, die beim Wasserstoff zu einem entscheidenden Erfolg geführt haben. Das Verfahren zerfällt in zwei Teile:

a) Man berechnet die Bahnen, die das Elektron unter dem Einfluß der Kernanziehung, der Abstoßung durch die übrigen Elektronen und anderer wirkenden Kräfte nach den mechanischen Gesetzen beschreiben müßte, wobei man die Energieverluste durch Ausstrahlung, die die klassische Elektrodynamik fordert, unberücksichtigt läßt.

b) Man wählt aus der unendlichen Mannigfaltigkeit der so berechneten mechanisch möglichen Bahnen diejenigen aus, die besondern „Quantenbedingungen" genügen. Die Form dieser Bedingungen wurde am Wasserstoffatom abgeleitet: für jede selbständige periodische Bewegung, an der das Elektron teilnimmt, ist eine Gleichung von der Form

$$\int p_i \, d q_i = n h \tag{1}$$

zu erfüllen. Hier ist q die i-te periodisch sich ändernde Koordinate, p_i der zugehörige Impuls, n eine ganze Zahl und h die Plancksche Konstante. Das Integral ist über eine ganze Periode zu erstrecken.

Man könnte nun denken, daß die Anwendung dieser Methode auf das Heliumatom an den Schwierigkeiten des Dreikörperproblems scheitern muß, die eine genaue Durchführung des ersten Teils der Rechnung unmöglich machen. Dies ist aber nicht der Fall. Es läßt sich nämlich dieser erste Teil durch Näherungsverfahren so weit durchführen, daß man die Bedingungen (1) anwenden und einen Vergleich mit der Erfahrung anstellen kann.

Angeregte Zustände des Heliumatoms. Am aussichtsreichsten erschien die Näherungsrechnung bei solchen hochangeregten Elektronenbahnen, die in bedeutender Entfernung vom Kern verlaufen. Denn wenn das eine unangeregte Elektron in der Nähe des Kerns bleibt, und ein zweites weit außen umläuft, so befindet sich das äußere Elektron in erster Näherung in einem Coulombschen Feld der Ladung +e (Kern minus inneres Elektron); die Abweichungen vom Coulombschen Feld, die durch den Umstand bedingt sind, daß das innere Elektron nicht genau mit dem Kern zusammenfällt, sind relativ klein, man kann hier die Methoden der Störungsrechnung anwenden, wie man sie z. B. bei der Berechnung des Einflusses des Jupiters auf die Erdbewegung benutzt.

Wenn das Feld von streng Coulombschen Charakter wäre, so müßten die Spektralterme, genau wie beim Wasserstoff, durch den Ausdruck

$$T_n = \frac{R_{He}}{n^2} \tag{2}$$

gegeben sein. Die Formel (2) stimmt wirklich desto besser, je höher n ist. Außerdem sind die Abweichungen bei den S-Termen viel höher, als bei den P-, D- und besonders den B-Termen. Dieses erklärt sich im Bohrschen Modell dadurch, daß die S-Bahnen die größte Exzentrizität be-

sitzen, und daher auch die S-Bahnen mit großem n im Aphel ganz nahe an den Kern kommen. Wir schalten daher die S-Terme gänzlich aus, ebenso die andern Terme mit kleinem n, und fragen nun, ob man wenigstens für die übrigen, hochangeregten Bahnen nach dem Bohrschen Verfahren die richtigen Termwerte voraussagen kann. Es zeigt sich (vgl. S. 197), daß die Abweichung dieser Terme von der Form (2) mit großer Genauigkeit durch die Rydbergsche Formel

$$T_n = \frac{R_{He}}{(n + \sigma)^2} \tag{3}$$

ausgedrückt werden kann, wo σ eine für die Termfolge charakteristische Konstante ist (Rydberg-Korrektur). Wir müssen also versuchen, diese Konstante theoretisch zu berechnen.

Nachdem diese Rechnung von Tank[863]) erfolglos versucht worden war, nahm Landé[864, 865]) 1919 einen vielversprechenden Anlauf. Im Bohrschen Wasserstoffatommodell traten ursprünglich nur 2 Quantenzahlen n und l (von Bohr mit k bezeichnet; die Absolutwerte von k waren um 1 größer, als die S. 202 für l angenommenen) auf, die den beiden periodischen Bewegungen des Elektrons — dem Umlauf auf der Ellipse und der Drehung des Perihels — entsprachen. Landé zeigte, daß durch die Einwirkung des zweiten Elektrons dem Leuchtelektron eine dritte periodische Bewegung aufgezwungen wird. Wenn nämlich die Bahnebenen der beiden Elektronen einen Winkel miteinander bilden, so addieren sich ihre Momente vektoriell zu einem Gesamtimpulsmoment des Atoms, dessen Richtung mit der Richtung des Impulses des Leuchtelektrons nicht zusammenfällt. Nach dem Gesetz von der Erhaltung des Drehimpulses wird das Atom als Ganzes gezwungen, um die Richtung des Gesamtimpulsmomentes zu rotieren. Jedes Elektron nimmt dadurch teil an einer dritten periodischen Bewegung. Es ist dieses dieselbe Bewegung, der wir auf S. 203 die „dritte" Quantenzahl j zugeordnet haben. Der Unterschied gegen die dort dargestellte neuere Theorie besteht darin, daß die Kreiselmomente der Elektronen noch nicht herangezogen wurden und das Gesamtmoment J nur aus den Bahnmomenten des Leuchtelektrons und des Rumpfs zusammengesetzt wurde.

Landé stellte sich nun vor, daß der Unterschied in der räumlichen Lage der beiden Elektronenbahnen die Ursache des Auftretens der beiden Termsysteme sei. Im Parheliumsystem sollten die beiden Bahnen in derselben Ebene liegen, im Orthoheliumsystem müßten sie einen solchen Winkel bilden, daß die beiden ganzzahligen Momente k_2 $(= l_2 + 1)$ des äußern und $k_1 = 1$ $(= l_1 + 1)$ des unangeregten Elektrons sich zu einer ganzzahligen Resultierenden addieren.

Eine vollständige Durchführung dieser Rechnung durch Born und Heisenberg[872]) (vgl. Born[875])) führte aber zu keinem befriedigenden Ergebnis. Erstens, gibt es für j drei, und nicht zwei Möglichkeiten: ein Vektor k kann mit einem Vektor 1 drei verschiedene ganzzahligen Resultanten $k+1$, k und $k-1$ liefern, es müßten sich also drei Termsysteme ergeben. Zweitens kann kein Grund angeführt werden, warum die Terme der verschiedenen Systeme nicht miteinander kombinieren; denn wenn die Systeme sich nach den j-Werten unterschieden hätten, so müßte nach S. 204 (Anm.) nur die Auswahlregel $\Delta j = \mp 1$ oder 0 gelten. Drittens ergibt die Ausrechnung der Rydbergkorrekturen σ Werte, die mit der Erfahrung gar nicht übereinstimmen (Tabelle 82).

Tabelle 82.

Vergleich der berechneten und beobachteten Rydberg-Korrektionen der Heliumterme.

j = \ k =	2 P-Terme	3 D-Terme	4 B-Terme
k + 1	− 0,063	− 0,029	− 0,017
k	+ 0,014	+ 0,004	+ 0,002
k − 1	+ 0,078	+ 0,034	+ 0,019
beob. o-He	− 0,069	− 0,003	− 0,001
beob. p-He	+ 0,011	− 0,002	− 0,001

Somit ist erwiesen, daß die gewählte Methode zur Berechnung der hochangeregten Heliumterme nicht ausreicht.

Der Normalzustand. Nach diesem Ergebnis ist es kaum zu erwarten, daß dieselbe Methode zu richtigen Ergebnissen bezüglich des Normalzustandes des Heliums führen könnte, wo die „störenden" Wirkungen der Elektronen aufeinander von derselben Größenordnung werden, wie die Anziehung seitens des Kerns.

Qualitativ läßt sich über diesen Zustand folgendes aussagen: Beide Elektronen müssen gleichwertig sein. Dieses folgt z. B. aus dem Bau der Röntgenspektren der schwereren Atomen, die ja alle im Innern die aus 2 Elektronen bestehende „K-Schale" enthalten. Der K-Term der Röntgenspektren besitzt keine Dublettstruktur, also sind beide Elektronen gleichwertig. Wenn man den Bahnen, der ursprünglichen Bohrschen Auffassung folgend, außer der Energie auch bestimmte Form und Größe zuschreibt, so muß man als höchstwahrscheinlich annehmen, daß die beiden Elektronenbahnen im Heliumatom auch in dieser Hinsicht identisch seien. Die Hauptquantenzahlen dieser Bahnen n müssen gleich 1 sein, weil das erstgebundene Elektron nach Ausweis des Funkenspektrums diese Quantenzahl besitzt. Wir suchen also nach einem Modell mit zwei gleichen einquantigen Bahnen, die mechanisch möglich und nach den Bedingungen (1) zulässig sind.

Das Impulsmoment jeder einquantigen Bahn muß nach Bohr gleich 1 sein $\left(\text{in Einheiten } \frac{h}{2\pi}\right)$. Die Bedingungen (1) führen zu der bereits oben benutzten Forderung, daß auch die Resultierende aus den beiden Impulsen ganzzahlig sein muß. Das gibt drei Möglichkeiten: Gesamtimpuls 0, 1 oder 2. Dem Wert Null entsprechen zwei Elektronen, die in derselben Ebene auf gleichen Bahnen im entgegengesetzten Sinn umlaufen. Dieses Modell ist mechanisch unmöglich. Der Wert 2 wird geliefert von zwei Elektronen, die auf derselben Bahn im gleichen Sinn umlaufen. Diese Lösung ist mechanisch möglich, wenn die Bahn kreisförmig ist und beide Elektronen dauernd auf den Enden eines Diameters bleiben (Erstes Bohrsches Heliummodell[862]), 1913) (Fig. 33, I). Das Gesamtmoment 1 geben zwei gleiche, um 120° zueinander geneigte Bahnen. Auch dieses Modell gehört zu den mechanisch möglichen, wenn beide Bahnen kreisförmig sind und die Elektronen dauernd in einer und derselben durch den Kern gelegten Meridianebene bleiben, d. h. wenn ihre Projektionen auf die Symmetrieebene stets

auf zwei Enden einer durch den Kern gehenden Geraden bleiben; die Elektronen gehen gleichzeitig durch die beiden „Knoten" k_1 und k_2 (Fig. 33 II) hindurch. (Zweites Heliummodell von Bohr[866]) und Kemble[867]).)

Es fragt sich nun, inwieweit diese beiden Modelle die S. 235 zusammengefaßten Eigenschaften des wirklichen Heliumatoms besitzen: Dabei zeigt sich sofort eine Reihe von Widersprüchen.

Beide Modelle besitzen ein resultierendes Moment. Die Heliumatome wären demnach eine Art Kreisel. Dies ist nur wenig wahrscheinlich; die Heliumatome haben eine „abgeschlossene" Schale (S. 208); und auf S. 209 wurde abgeschlossenen Schalen ganz allgemein

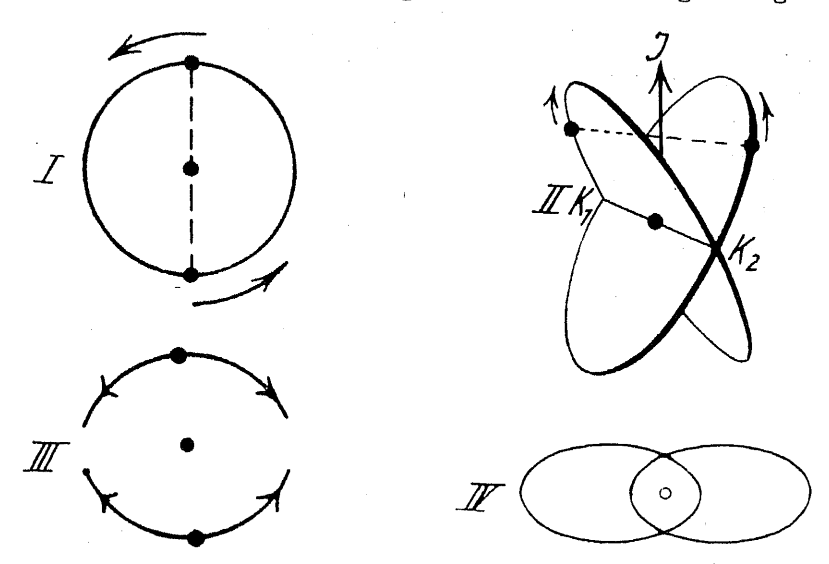


Fig. 33. Heliummodelle.

das Gesamtmoment $j = 0$ zugeschrieben. Nach S. 302 entspricht dem nicht verschwindenden mechanischen Moment auch ein magnetisches Moment; nach beiden Modellen wäre Helium also paramagnetisch (vgl. S. 304). Das Entscheidende ist aber, daß beide Modelle falsche Ionisierungsspannungen ergeben. Der Energieunterschied zwischen dem neutralen Atom und dem He+-Ion beträgt für das „komplanare" Modell 28,75 Volt, für das „gekreuzte" 20,63 Volt, während der empirische Wert etwa in der Mitte, bei 24,45 Volt liegt (S. 231). Die Berechnung ist beim komplanaren Modell genau so einfach, wie beim Bohrschen Wasserstoffatom; beim gekreuzten Modell ist sie verwickelter; v. Vleck[869]) und besonders Kramers[871]) haben aber die Rechnung mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt.

Somit gibt keines von den beiden Modellen die wesentlichsten Eigenschaften des Heliumatoms richtig wieder. Da der Normalzustand des Heliums zur Parheliumreihe gehört, so wäre zu erwarten, daß, wenn man den angeregten Parheliumzuständen nach S. 237 geneigte Bahnen zuschreibt, auch im Normalzustand die Bahnen gegeneinander geneigt bleiben. Bohr[873]) erklärte aus dieser Vorstellung auch die Metastabilität des zweiquantigen Orthoheliumzustandes: die Reihe der komplanaren Zustände

hört mit n = 2 auf, da die einquantige Bahn mit zwei Elektronen auf einem Kreis von den übrigen komplanaren Bahnen prinzipiell verschieden sei und daher nach korrespondenzmäßigen Überlegungen kein Übergang des Leuchtelektrons auf eine solche Bahn möglich sei.

Da aber nach S. 238 auch die Zuweisung der angeregten p-He-Zustände zu geneigten Elektronenbahnen sich nicht rechtfertigt, so ist auch dieser Beweis zugunsten des gekreuzten Modells nicht zwingend.

2. **Andere Atommodelle.** Bei dieser Sachlage ist es verständlich, daß es nicht an Versuchen gefehlt hat, durch mehr oder weniger willkürliche Abänderung der Bohrschen Methode ein Heliummodell zu konstruieren. Auch diese Versuche haben zu keinem Erfolg geführt, soweit die Grundannahme beibehalten wurde, nämliche die Bestimmbarkeit der stationären Bahnen mit Hilfe der klassischen Mechanik. Deswegen werden diese Modelle nur ganz kurz erwähnt:

Langmuirsches Modell[876]) (Fig. 33, III). Zwei Elektronen pendeln auf Kreisbögen hin und zurück. Quantenbedingung: das Impulsmoment jedes Elektrons in der Mitte seiner Bahn gleich $\frac{h}{2\pi}$. Das Modell ist diamagnetisch und besitzt die Ionisierungsspannung 25,62 Volt. Wenn man die vollkommen willkürliche Quantenbedingung durch die allgemeine Sommerfeldsche Bedingung (1) ersetzt, erhält man nach Kemble[877]) eine negative Ionisierungsspannung. Nach Newboult[878]) sollte das Modell Spektrallinien geben, die im Heliumspektrum nie beobachtet worden sind.

Sommerfeldsches Modell (Fig. 33, IV). Sommerfeld[879, 1019]) nahm an, das Impulsmoment jedes Elektrons sei $^1/_2$, während ihre Hauptquantenzahlen 1 betragen. Dann läuft jedes Elektron nicht mehr auf einem Kreis, sondern auf einer Ellipse um, und es entsteht die Möglichkeit, die beiden Bahnen in einer Ebene anzuordnen, ohne das die Elektronen zusammenstoßen müssen, trotzdem sie im entgegengesetzten Sinn umlaufen und so ein resultierendes Moment Null ergeben. Es gelang aber nicht, eine gegenseitige Lage (Phasenverhältnis) der Elektronen anzugeben, bei dem das Modell nach mechanischen Gesetzen periodisch funktionieren könnte; daher war auch die Berechnung der Ionisierungsspannung nicht möglich.

Auf die weiteren Versuche dieser Art (s. Literatur[880–889])) braucht nicht eingegangen zu werden, da auch diese zu keinem positiven Ergebnis geführt haben.

3. **Formale Darstellung des Heliumatoms nach der Hypothese des rotierenden Elektrons.** Die S. 205—210 gegebenen allgemeinen Vorstellungen über das Zustandekommen der Spektren geben bei der Anwendung auf den Normalzustand des Heliums folgendes, bereits S. 226 benutztes Ergebnis. Die beiden Elektronen haben Eigenmomente $s = {}^1/_2$, und Bahnimpulsmomente $l = 0$; die Eigenmomente sind entgegengesetzt gerichtet und heben sich daher gegenseitig auf; das resultierende Moment des gesamten Atoms, $j = \Sigma l + \Sigma s$, ist daher Null, das Atom ist kein Kreisel und verhält sich diamagnetisch. Wenn wir uns die Bahnen mit $l = 0$ räumlich vorstellen wollen, so müssen es Pendelbahnen sein, die durch den Kern gehen.

Von den angeregten Zuständen entsprechen die Parheliumzustände den entgegengesetzt gerichteten Eigenimpulsen der Elektronen ($\Sigma s = 0$, was nach S. 210 ein Singulettsystem gibt), die Orthoheliumterme den gleichgerichteten ($\Sigma s = 1$, was nach S. 210 zu einem Triplettsystem führen muß).

Die absoluten Termgrößen und die scheinbare Dublettstruktur der Orthoheliumterme werden aus dieser Vorstellung mit Hilfe der neuen Quantenmechanik von Heisenberg[889 b]) erfolgreich abgeleitet; vgl. auch die Arbeit von Unsöld[889 a]).

Schließlich hat Kellner[889 d]) die Ionisierungsspannung des Heliumatoms mit Hilfe der Schrödingerschen Wellenmechanik berechnet; er fand $V_J = 23{,}75$ Volt (in fünfter Näherung) in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung; s. auch Slater[889 c]).

IV. Das Neonspektrum.

Die äußern Elektronen sind im Neon nach Tabelle 73 und 74 die zwei 2s-Elektronen ($n=2$, $l=0$, $j={}^1/_2$), die zwei $2p_{1/2}$-Elektronen ($n=2$, $l=1$, $j={}^1/_2$) und die vier $2p_{3/2}$-Elektronen ($n=2$, $l=1$, $j={}^3/_2$). Nach den S. 209 entwickelten Vorstellungen sind allerdings die letzten 6 Elektronen als gleichwertig zu betrachten. Der Anregung eines dieser 8 Elektronen müssen die optischen Spektren des Neons entsprechen. Es scheinen mindestens zwei solche zu existieren; das eine erscheint unter gewöhnlichen Entladungsbedingungen; ein zweites (vielleicht auch noch ein drittes) nur bei äußerst intensiver Anregung.

In Analogie zu den beiden Spektren des Argons bezeichnet man das erste Spektrum (dem die bekannte leuchtend-orangerote Entladungsfarbe entspricht) als das „rote", alle folgenden zusammen als das „blaue" Spektrum; die Linien der höheren Neonspektren liegen aber fast ausschließlich im Ultraviolett. Diese Linien wurden zuerst von Liveing und Dewar[70]) 1903 im Spektrum der leichten Luftbestandteile beobachtet und von späteren Beobachtern des Neonspektrums nicht wiedergefunden (vgl. S. 9). Erst Merton[908]) stellte 1914 fest, daß diese Linien einem zweiten, schwer anregbaren Neonspektrum angehören. L. und E. Bloch und Déjardin[909]) haben neuerdings 250 Linien des zweiten Neonspektrums nach ihrer Methode der oszillierenden elektrodenlosen Entladung ausgemessen; sie liegen zwischen 2756 und 4922 Å. In einer weiteren Arbeit[910]) entdeckten dieselben Verfasser noch ein drittes Neonspektrum, das bei noch höherer Spannung auftritt; seine Linien liegen zwischen 2600 und 3000 Å. Die Verfasser deuteten diese Spektren als Funkenspektren erster und zweiter Ordnung (Ne^+ und Ne^{++}). Demgegenüber wäre aber auch an eine Mitwirkung der 2s-Elektronen zu denken. Während im roten Spektrum sicher die Elektronen der beiden Untergruppen L_{II} und L_{III} ($2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ nach S. 208, oder 2_{21} und 2_{22} in der Stonerschen Bezeichnung) angeregt werden, könnten im blauen Spektrum entweder zwei 2p-Elektronen auf einmal, oder ein fester gebundenes Elektron aus der L_I-Schale ($2s_{1/2}$ nach S. 208, oder 2_{11} nach Stoner) eine Anregung erleiden. Zur endgültigen Feststellung des Ursprungs des blauen Neonspektrums wäre neben der genauen Bestimmung seiner Anregungsspannungen die Serienordnung entscheidend. Einen Ansatz dazu s. bei Kichlu[910 a]).

Nach Déjardin[934]) treten die einzelnen Linien des zweiten Neonspektrums bei einem Gasdruck von 0,1—0,01 mm bei 48—50 Volt auf; andere Linien erscheinen nur bei höherem Druck und 52—53 Volt Spannung; bis 60 Volt nimmt die Intensität der Linien noch zu. Mohler[992 a])

fand im Neon kritische Spannungen bei 48,0 ∓ 1 und 54,9 ∓ 1 Volt. Die in der Gegend von 3300—3700 Å gelegenen Linien des zweiten Neonspektrums erschienen bei seinem Versuch erst zwischen 54 und 55 Volt. Er nahm an, daß bei 48 Volt die Erzeugung von Ne^+ und dessen Anregung in einem Elementarakt stattfindet (vgl. S. 214 beim He); dem Übergang von diesem angeregten Ne^+-Zustand zum Normalzustand des Ne^+-Ions (Energie 21,5 Volt) müßte eine in der Gegend von 400 Å liegende extrem ultraviolette Strahlung entsprechen (vgl. die damit übereinstimmende Angabe von Lyman und Saunders[907]) über die Ausdehnung des Ne^+-Spektrums im extremen Ultraviolett). Erst von der zweiten Anregungsstufe des Ne^+ (54,9 Volt) aus könnte eine im nahen Ultraviolett gelegene Strahlung emittiert werden. Mohler deutet 54,9 Volt direkt als Doppelionisierungsspannung (Erzeugung von Ne^{++}).

Spektrallinien des ersten Neonspektrums.

1. **Ausmessung der Wellenlängen.** Folgende Tabelle 83 gibt die Zusammenstellung der Arbeiten, die sich mit der Wellenlängenmessung im ersten Neonspektrum beschäftigt haben.

Tabelle 83.
Wellenlängenmessungen im ersten Neonspektrum.

Beobachter	Jahr	Meßbereich	Inhalt der Arbeit
Liveing und Dewar[70])	1900	Sichtbar, Ultraviolett (3142—7281 Å)	254 Linien im Spektrum der leichten Luftbestandteile dem Ne zugeschrieben
Baly[890])	1903	Sichtbar, Ultraviolett (3057—6717 Å)	Erste genaue Messung von 162 Linien
Watson[73])	1908	Sichtbar, Ultraviolett (2735—7245 Å)	328 Linien ausgemessen
Priest[891])	1912	λ=5825 Å und 8 andere Linien bis 6304 Å	Präzisionsbestimmung (interferometrisch) der gelben Hauptlinie
Pérard[892])	1912	λ=5882, 5945, 6096 Å	Interferometrische Bestimmung bezogen auf λ 5825 nach Priest
Rossi[894])	1913	Ultraviolett (2300—2700 Å)	5 neue Linien im weiteren Ultraviolett
Meggers[895])	1915	Ultraviolett 3369—3520 Å Rot 6506—7032 Å	10 Linien interferometrisch 7 Linien interferometrisch
Takamine[896])	1915	λ=6402 Å	Interferometrische Präzisionsbestimmung
Meißner[897])	1915	Rot (5852—7544 Å)	Interferometrische Ausmessung des roten Bezirks
Meißner[899, 904])	1919	Rot, Ultrarot (7050—9840 Å)	Gittermessungen; starke Linien interferometrisch
Burns, Meggers und Merrill[900])	1918	Ultraviolett, Sichtbar (3369—8495 Å) Sichtbar, Ultrarot (5345—8783 Å)	55 Linien interferometrisch 79 schwächere Linien; Gittermessungen

Tabelle 83 (Fortsetzung).

Beobachter	Jahr	Meßbereich	Inhalt der Arbeit
Paschen[901])	1919	Sichtbar, Ultraviolett (2550–7544 Å)	Genaue Ausmessung des Spektrums mit dem Gitter (zus. mit Meißner 845 Linien)
Pérard[903])	1923	λ = 5852, 5882, 5945, 6096, 6402 Å	Interferometrische Bestimmung bezog. auf Cd-Normale
Wallerath[903 a])	1924	Sichtbar 5852–7544 Å	Interferometrische Bestimmung von 32 Linien
Hertz[906])	1925	Extremes Ultraviolett (bis 500 Å)	Auffindung der Resonanzlinien des Neons
Dorgelo und Abbinck[907 a])	1926		
Lyman und Saunders[907])	1926		Ausmessung von Linien im extremen Ultraviolett
Burns[906 a])	1925	Sichtbar 5852–6717 Å	Interferometrische Bestimmung von 20 Linien
Monk[906 b])	1926	Dasselbe	Dasselbe

Von diesen Messungen sind diejenigen von Paschen[901]) die umfassendsten. Ihre wesentliche Erweiterung nach der roten Seite bedeuten die Bestimmungen von Meißner[897, 899]), (Korrektur s. [904])), nach der violetten diejenigen von Hertz[906]), Dorgelo und Abbinck[907a]) und Lyman und Saunders[907]). Das Neonspektrum ist nach allen diesen Arbeiten im Gebiet zwischen 500 und 10000 Å erforscht; es enthält etwa 900 Linien.

Da die Neonlinien im allgemeinen sehr scharf sind, eignen sie sich gut als Wellenlängennormalen. Zur genauen Festlegung dieser Normalen in bezug auf die Cd-Normale „erster Ordnung" dienen die interferometrischen Präzisionsbestimmungen von Pérard[892, 903]), Takamine[896]) sowie besonders von Wallerath[903 a]), Monk[906 b]), Burns[906 a]) und die des Bureau of Standards[891, 895, 900]). (Gewisse Einwände gegen den Gebrauch der Ne-Linien als Normalen s. Childs[905]).

M. und R. Johnson[907 b]) haben in einer besondern Arbeit die Intensität der einzelnen Neonlinien in Abhängigkeit von Entladungsart, Druck und Beimengung von He, Ar, H_2 und CO_2 untersucht. Hansen[907 c]) untersuchte speziell die „Feinstruktur" einiger Neonlinien (s. S. 167).

2. **Ordnung in Serien.** Die Ordnung wurde eingeleitet durch den Befund von Watson[893]), der Liniengruppen („Multipletts") mit konstanten Schwingungszahldifferenzen fand; diese Konstanz wurde bei den interferometrischen Messungen von Meißner[898]) und Burns, Meggers und Merrill[900]) aufs genaueste bestätigt. Rossi[894]) gelang es schon 1913 einige Serien auszusondern; Meißner[899]) vergrößerte ihre Anzahl bedeutend und schließlich gelang es Paschen[901, 902]), fast das gesamte bekannte Spektrum in Serien aufzulösen; das Neonspektrum bildet seitdem das klassische Beispiel eines vollkommen analysierten komplizierten Spektrums. Von den 856 Linien, die die Zusammenstellung von Paschen enthält, sind nur etwa 50 schwächere Linien uneingeordnet geblieben, und davon hat später Meißner[904]) 11 ultrarote Linien als „Geister" erkannt.

Das Neonspektrum löst sich nach Meißner und Paschen in eine große Anzahl von Hauptserien, scharfen („zweiten") und diffusen („ersten") Nebenserien auf (s. S. 199, Anm.) (höhere Serien sind noch nicht gefunden

Tabelle 84.

Das Serienspektrum des Neons.

Wellenlängen nach Paschen und Goetze und Lyman und Saunders[907]).

I. Serien, die zum Normalzustand 1p führen.

A. Zweite Nebenserien $1\,p - m\,s$.

m =	2	3	4
$1\,p - m\,s_2$	735,95	626,91	600,04
$1\,p - m\,s_4$	743,73	629,75	602,74

B. Erste Nebenserien $1\,p - m\,d$.

m =	3	4	5
$1\,p - m\,s_1'$	615,62	598,89	587,17
$1\,p - m\,d_2$	618,67	598,81	589,93
$1\,p - m\,d_5$	619,04		

II. Serien, die zu den angeregten Zuständen 2s führen.

Hauptserien $2\,s - m\,p$.

m =	2	3	4
$2\,s_2 - m\,p_1$	5852,4875	3520,467	2872,663
$2\,s_2 - m\,p_2$	6598,953	3593,631	3078,875
$2\,s_2 - m\,p_3$	6652,093	3633,657	3126,190
$2\,s_2 - m\,p_4$	6678,275	3593,519	3076,971
$2\,s_2 - m\,p_5$	6717,042	3600,161	3079,175
$2\,s_2 - m\,p_6$	6929,465	3682,232	3147,701
$2\,s_2 - m\,p_7$	7024,043	3685,728	3148,603
$2\,s_2 - m\,p_8$	7173,938	3701,222	3153,404
$2\,s_2 - m\,p_{10}$	8082,460	3754,206	3167,568
$2\,s_3 - m\,p_2$	6163,594	3460,523	2980,642
$2\,s_3 - m\,p_5$	6266,495	3466,575	2980,922
$2\,s_3 - m\,p_7$	6532,881	—	3045,949
$2\,s_3 - m\,p_{10}$	7438,885	3609,170	3063,695
$2\,s_4 - m\,p_1$	5400,556	3351,744	2929,312
$2\,s_4 - m\,p_2$	6029,999	3418,002	2949,043
$2\,s_4 - m\,p_3$	6074,337	3454,193	2992,420
$2\,s_4 - m\,p_4$	6096,162	3417,901	2947,297
$2\,s_4 - m\,p_5$	6128,457	3423,910	2949,316
$2\,s_4 - m\,p_6$	6304,789	3498,059	3012,129
$2\,s_4 - m\,p_7$	6382,991	3501,211	3012,955
$2\,s_4 - m\,p_8$	6506,527	3515,186	3017,348
$2\,s_4 - m\,p_{10}$	7245,165	3562,942	3030,313
$2\,s_5 - m\,p_2$	5881,896	3369,905	2913,168
$2\,s_5 - m\,p_4$	5944,834	3369,806	2911,461
$2\,s_5 - m\,p_5$	5975,534	3375,645	2913,417
$2\,s_5 - m\,p_6$	6143,061	3447,701	2974,714
$2\,s_5 - m\,p_7$	6217,279	3450,761	2975,518
$2\,s_5 - m\,p_8$	6334,428	3464,334	2979,806
$2\,s_5 - m\,p_9$	6402,246	3472,568	2982,663
$2\,s_5 - m\,p_{10}$	7032,410	3510,714	2992,438

III. Serien, die zu den angeregten Zuständen 2p führen.

A. Zweite Nebenserien $2\,p - m\,s$.

m =	3	4	5
$2\,p_1 - m\,s_2$		7304,82	5966,71
$2\,p_1 - m\,s_4$		7724,62	6249,593
$2\,p_2 - m\,s_2$		6401,076	5349,210
$2\,p_2 - m\,s_3$		6421,708	5355,403
$2\,p_2 - m\,s_4$		6721,144	5576,049
$2\,p_2 - m\,s_5$		6759,586	5589,378
$2\,p_3 - m\,s_2$		6351,873	5314,781
$2\,p_3 - m\,s_4$	—	6666,893	5538,641
$2\,p_4 - m\,s_2$		6328,173	5298,200
$^*2\,p_4 - m\,s_4$		—	—
$2\,p_4 - m\,s_5$	—	6678,275	5533,678
$2\,p_5 - m\,s_2$		6293,766	5274,043
$2\,p_5 - m\,s_3$		6313,692	5280,070
$2\,p_5 - m\,s_4$	—	6602,907	5494,407
$2\,p_5 - m\,s_5$		6640,012	5507,339
$2\,p_6 - m\,s_2$		6118,027	5150,077
$2\,p_6 - m\,s_4$		6409,753	5360,023
$2\,p_6 - m\,s_5$		6444,721	5372,314
$2\,p_7 - m\,s_2$		6046,158	5099,042
$2\,p_7 - m\,s_3$		6064,552	5104,688
$2\,p_7 - m\,s_4$		6330,901	5304,767
$2\,p_7 - m\,s_5$		6365,013	5316,806
$2\,p_8 - m\,s_2$		5939,319	5022,850
$2\,p_8 - m\,s_4$		6213,878	5222,349
$2\,p_8 - m\,s_5$		6246,734	5234,022
$2\,p_9 - m\,s_5$	—	6182,161	5188,609
$2\,p_{10} - m\,s_2$		5433,652	4656,383
$2\,p_{10} - m\,s_3$		5448,514	4661,095
$2\,p_{10} - m\,s_4$		5662,553	4827,342
$2\,p_{10} - m\,s_5$		5689,807	4837,314

B. Erste Nebenserien $2\,p - m\,d$.

m =	3	4	5
$2\,p_1 - m\,s_1'$	—	6738,058	5770,307
$2\,p_1 - m\,d_2$	—	7112,2	6042,013
$^*2\,p_1 - m\,d_5$	—		—
$2\,p_2 - m\,s_1'$	8771,64	5961,626	5191,327
$2\,p_2 - m\,s_1''$	8783,78	5965,438	5193,118
$2\,p_2 - m\,s_1''''$	—	5966,171	5193,227
$^*2\,p_2 - m\,d_1''$	—	—	—
$2\,p_2 - m\,d_2$	—	6252,732	5410,12
$2\,p_2 - m\,d_3$	—	6258,796	5412,655
$2\,p_2 - m\,d_5$	—	6273,018	5418,555
$2\,p_2 - m\,d_6$	—	6276,039	5420,155

Tabelle 84 (Fortsetzung).

B. Erste Nebenserien 2 p − m d.			
m =	3	4	5
$2\,p_3 - m\,s_1'$	8679,50	5918,914	5158,894
$2\,p_3 - m\,d_2$	—	6205,787	5374,976
$2\,p_3 - m\,d_5$	—	6225,742	5383,257
$2\,p_4 - m\,s_1'$	—	5898,406	5143,265
$2\,p_4 - m\,s_1''$	8647,04	5902,097	5145,011
$2\,p_4 - m\,s_1'''$	8654,380	5902,475	5144,933
$2\,p_4 - m\,s_1''''$	8655,52	5902,792	5145,122
$2\,p_4 - m\,d_1'$	9220,28	6174,888	5355,176
$2\,p_4 - m\,d_1''$	9221,50	6175,291	5355,403
$2\,p_4 - m\,d_2$		6183,169	5358,020
$2\,p_4 - m\,d_3$	—	6189,076	5360,442
$2\,p_4 - m\,d_4$	9314,00	6193,078	5362,248
$2\,p_4 - m\,d_5$	—	6202,981	5366,222
$2\,p_5 - m\,s_1'$	8571,27	5868,417	5120,506
$2\,p_5 - m\,s_1''$	8528,87	5872,149	5122,252
$2\,p_5 - m\,s_1''''$	8591,266	5872,827	5122,337
$2\,p_5 - m\,d_1''$	9148,72	6142,508	—
$2\,p_5 - m\,d_2$	9221,88	6150,303	5333,323
$2\,p_5 - m\,d_3$		6156,145	5335,710
$*2\,p_5 - m\,d_5$		—	
$2\,p_5 - m\,d_6$	9310,65	6172,821	
$2\,p_6 - m\,s_1'$	8248,8	5868,417	5120,506
$2\,p_6 - m\,s_1''$	8295,392	5718,899	—
$2\,p_6 - m\,s_1'''$	8266,092	5719,236	5005,150
$2\,p_6 - m\,s_1''''$	8267,14	5719,532	5005,333
$2\,p_6 - m\,d_1'$	8780,63	5974,640	5203,897
$*2\,p_6 - m\,d_1''$	—	—	—
$2\,p_6 - m\,d_2$	8830,80	5982,401	5206,565
$2\,p_6 - m\,d_3$	8853,97	5987,933	5208,865
$2\,p_6 - m\,d_4$	8865,72	5991,675	5210,567
$2\,p_6 - m\,d_5$	8919,43	6000,951	5214,337
$2\,p_7 - m\,s_1'$	8118,554	5652,571	4955,382
$2\,p_7 - m\,s_1''$	8128,95	5656,030	4957,031

B. Erste Nebenserien 2 p − m d.			
m =	3	4	5
$2\,p_7 - m\,s_1''''$	8136,423	5656,656	4957,125
$2\,p_7 - m\,d_1''$	8634,688	5906,440	5151,958
$2\,p_7 - m\,d_2$	8681,93	5913,642	5154,423
$2\,p_7 - m\,d_3$	8704,15	5919,037	5156,662
$°2\,p_7 - m\,d_4$	—	5922,709	5158,322
$*2\,p_7 - m\,d_5$	—	—	—
$2\,p_7 - m\,d_6$	8778,78	5934,458	5163,474
$2\,p_8 - m\,s_1'$	7927,09	5559,087	4883,403
$2\,p_8 - m\,s_1''$	7937,010	5562,441	—
$2\,p_8 - m\,s_1'''$	7943,193	5562,765	4884,915
$2\,p_8 - m\,s_1''''$	—	5563,047	4885,084
$2\,p_8 - m\,d_1'$	8417,24	5804,098	5074,062
$2\,p_8 - m\,d_1''$	8418,447	5804,454	5074,190
$2\,p_8 - m\,d_2$	8463,42	5811,417	5076,581
$2\,p_8 - m\,d_3$	8484,52	5816,645	5078,762
$2\,p_8 - m\,d_4$	8495,359	5820,176	5080,376
$2\,p_8 - m\,d_5$	8544,66	5828,910	5083,968
$2\,p_9 - m\,s_1''$	7833,12	5511,176	—
$2\,p_9 - m\,s_1'''$	7838,98	5511,485	—
$*2\,p_9 - m\,s_1''''$	—	—	—
$2\,p_9 - m\,d_1'$	8300,338	5748,286	—
$2\,p_9 - m\,d_1''$	8301,56	5748,650	5031,483
$2\,p_9 - m\,d_3$	8365,82	5760,585	5035,989
$2\,p_9 - m\,d_4$	8376,45	5764,063	5037,577
$2\,p_9 - m\,d_4'$	8377,630	5764,432	5037,737
$2\,p_{10} - m\,s_1'$	7051,288	5113,665	4536,312
$2\,p_{10} - m\,s_1''$	7059,113	5116,495	4537,683
$2\,p_{10} - m\,s_1''''$	7064,72	5117,011	4537,764
$2\,p_{10} - m\,d_1''$	—	5320,550	4700,469
$2\,p_{10} - m\,d_2$	7427,425	5326,407	4702,526
$2\,p_{10} - m\,d_3$	7488,85	5330,791	4704,394
$2\,p_{10} - m\,d_5$	7537,78	5341,099	4708,857
$2\,p_{10} - m\,d_6$	7544,08	5343,295	4710,058

worden). Vorstehende Tabelle 84 enthält nur die ersten 3 Glieder jeder Serie (soweit sie bekannt sind; von manchen Serien fehlen noch die ersten, im Ultrarot liegenden Glieder). Die Zahlen der Tabelle 84 sind den Tabellen von Paschen-Goetze entnommen und durch die Angaben von Lyman und Saunders[907]) vervollständigt.

Die Serienbezeichnungen in Tabelle 84 beruhen auf den von Paschen eingeführten empirischen Termsymbolen; man vgl. über ihre Bedeutung und Beziehung zu den quantentheoretischen Termsymbolen S. 249 und 253.

m ist die Laufzahl, die im Neonspektrum mit der Hauptquantenzahl n nicht immer übereinstimmt (Tab. 85). Vgl. Anmerkung S. 201.

Die Striche in Tabelle 84 entsprechen den noch fehlenden Linien und ganzen Serien (S. 249—250).

Man sieht in Tabelle 84, wie sich die starken Linien im Sichtbaren in der Gegend von 5—6000 Å häufen; die charakteristische Entladungsfarbe wird verständlich.

3. **Das Neonspektrum im elektrischen Feld.** Im Helium hat man nach

S. 222 in starken elektrischen Feldern das Auftreten vieler neuen Linien beobachtet, die man als „verbotene" Kombination sonst bekannter Terme deutete. Im Neon müßte ein analoges Außerkraftsetzen der Auswahlregeln für l und j eine ungeheure Vermehrung der Linienzahl mit sich bringen. Nyquist[803]) hat 50 solcher verbotener Linien im elektrischen Feld beobachtet. Auf einen schwachen Stark-Effekt ist vielleicht auch die in den Paschenschen Aufnahmen nach S. 250 auftretende verbotene (in Tabelle 84 mit ○ bezeichnete) Serie $2p_7 - md_4$ zurückzuführen. Saunders[947]) beobachtete neuerdings im extremen Ultraviolett „verbotene" Linien $1p - 2p_8$, $1p - 2p_6$ und $1p - 2p_4$ (vgl. aber zu dieser Deutung Dorgelo und Abbinck[907 a])).

Über die Aufspaltung der Neonlinien im elektrischen Feld s. ebenfalls die Versuche von Nyquist[803]); das Material ist von Meißner[911]) nach dem Paschenschen Serienschema geordnet worden.

4. **Das Neonspektrum im magnetischen Feld.** Das empirische Material über die Aufspaltung der Neonlinien im magnetischen Feld ist geliefert worden durch die Arbeiten von Lohmann[911 a]), Purvis[818]), Takamine und Jamada[912]), Nagaoka[913]) und neuerdings von Back[914]), der die Aufspaltungsbilder von 24 Linien genau ausmaß (vgl. auch Waran[399 a])). Die Bilder sind sehr verschieden — angefangen vom „normalen" Triplett bis zu Aufspaltungen mit 12 und 15 Komponenten.

Die theoretische Analyse der Zeemannaufspaltungen im Neonspektrum wurde von Runge[916 b]) 1907 begonnen („Gesetz der rationalen Aufspaltungsfaktoren", wonach die Aufspaltungen rationale Vielfache der „normalen" Lorenzschen Aufspaltung sein müssen). Sommerfeld[917]) führte die Aufspaltung der Linien auf diejenige der Terme zurück. Landé[919]) bewies auch am Neonspektrum die S. 204 angegebene Beziehung zwischen der Zahl der Aufspaltungskomponenten eines Terms und seiner Quantenzahl j (Zahl der magnetischen Terme $= 2j + 1$), die nach S. 204 modellmäßig leicht erklärt werden kann. Er formulierte gleichzeitig die Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl m ($\Delta m = + 1$ oder 0, S. 200). Diese Regeln genügen, um die Anzahl der Aufspaltungskomponenten auch beim Neon richtig vorauszusagen. Über die Entfernung der Komponenten von der Stelle der unaufgespaltenen Linie und ihre modellmäßige Deutung siehe die Arbeiten von Landé[919, 921, 925]), Back[914]), Goudsmit[927]), Hund[928]), sowie die Bücher von Back und Landé[926]) und Hund[928 a]).

Termsystem des ersten Neonspektrums.

1. **Die Neonterme.** Die Kenntnis der Serienzusammenhänge führt nach S. 195 zur Kenntnis der Einzelterme. Paschen[901, 902]) hat das gesamte Neonspektrum als eine Kombination von 4 Termfolgen der s-Art, 10 Termfolgen der p-Art und 12 Termfolgen der d-Art erkannt. Folgende Tabelle 85 enthält die Termwerte bis $m = 8$ nach Paschen-Goetze („Seriengesetze der Linienspektra", Springer 1922), der „Grundterm" ist nach Lyman und Saunders[907]) angegeben.

2. **Formelmäßige Darstellung der Neonterme; verschobene Terme.** Paschen[901, 902]) stellte die Neontermfolgen durch die Ritzsche Formel (s. S. 221) dar. Bezüglich der Konstanten sei auf die Originalarbeit von Paschen, sowie auf die Bücher von Fowler[793]) und Hicks[792]) (S. 208, 319)

Tabelle 85.

Das Termsystem des Neons.

m	n	s-Terme (l = 0).				p-Terme (l = 1)	
		s_2	s_3	s_4	s_5	p_1	p_2
		j = 1	j = 0	j = 1	j = 2	j = 0	j = 1
1	2						
2	3	38040,731	39110,808	39470,160	39887,610	20958,718	22891,003
3	4	14506,53	14651,88	15141,50	15332,17	9643,510	10221,687
4	5	7272,964	7323,132	8016,679	8101,291	5342,445	5570,750
5	6	4201,806	4223,467	4962,103	5004,811	3240,040	3350,981
6	7	2605,394	2616,576	3372,371	3396,713	2015,95	2126,25
7	8	1667,664	1675,101	2439,967	2456,084	1264,25	—
8	9	1072,452	1077,331	1848,546	1858,065	747,90	—
∞	∞	−781,346	−780,8	0	0	−730,0	−763,0

m	n	p-Terme (l = 1)							
		p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}
		j = 0	j = 2	j = 1	j = 2	j = 1	j = 2	j = 3	j = 1
1	2	173930							
2	3	23012,015	23060,944	23157,342	23613,586	23807,852	24105,229	24272,411	25671,654
3	4	10528,095	10220,817	10272,127	10891,040	10916,780	11030,293	11098,719	11411,490
4	5	6062,146	5550,650	5573,896	6280,708	6289,812	6338,150	6370,29	6479,926
5	6	3952,655	3332,150	3344,458	4085,59	4089,950	4114,714	4132,28	4181,293
6	7	2780,61	2101,4	2107,1	2869,15	2871,44	2885,75	2896,54	2920,09
7	8	2015,951	1356,0	1355,8	2126,25	2126,25	2137,8	2142,4	2156,5
8	9	1602,1	—	864,0	1638,0	1638,0	1642,6	1647,2	—
∞	∞	0	780,4	783,4	0	0	0	0	0

m	n	d-Terme (l = 2)					
		s_1'	s_1''	s_1'''	s_1''''	d_1'	d_1''
		j = 1	j = 2	j = 3	j = 2	j = 3	j = 2
3	3	11493,777	11509,498	11519,257	11520,818	12228,051	12229,816
4	4	6121,687	6132,505	6133,562	6134,473	6880,789	6881,853
5	5	3633,432	3640,106	3639,752	3640,473	4402,564	4403,132
6	6	2284,565	2287,288	2287,022	2289,452	3056,202	3056,560
7	7	1468,399	1471,002	1470,822	1471,550	2243,920	2244,170
8	8	940,428	942,297	942,209	942,349	1718,220	1718,368
∞	∞	−780,646	−780,5	−780,4	−780,3	0	0

m	n	d-Terme (l = 2)					
		d_2	d_3	d_4	d_4'	d_5	d_6
		j = 1	j = 2	j = 3	j = 4	j = 1	j = 0
3	3	12292,853	12322,259	12337,323	12339,151	12405,233	12419,875
4	4	6902,485	6917,919	6928,369	6929,461	6954,126	6961,797
5	5	4412,438	4420,884	4427,148	4427,771	4441,035	4446,443
6	6	3061,514	3066,464	3070,547	3070,961	3078,128	3081,236
7	7	2246,577	2248,114	2253,703	2254,011	2257,525	2260,272
8	8	1720,345	1722,661	1724,170	1724,341	1727,573	1729,075
∞	∞	0	0	0	0	0	0

verwiesen. Ein Umstand, der bei der Betrachtung der Tabelle 85 sofort in die Augen springt, erfordert aber eine Erklärung. Man sieht, daß von den 26 Termfolgen nur 16 für $m = \infty$ gegen Null konvergieren; die übrigen 10 konvergieren gegen einen bei etwa -780 gelegenen Grenzwert. Das heißt mit andern Worten: von den Neonserien konnte nur ein Teil als Differenz zweier Rydbergschen (bzw. zweier Ritzschen) Terme

$$\nu = \frac{R_{Ne}}{(n_1 + \sigma_1)^2} - \frac{R_{Ne}}{(n_2 + \sigma_2)^2} \tag{1}$$

dargestellt werden, für die übrigen war aber eine Darstellung von der Form

$$\nu = \frac{R_{Ne}}{(n_1 + \sigma_1)^2} - \left(\frac{R_{Ne}}{(n_2 + \sigma_2)^2} - 780\right) \tag{2}$$

möglich („verschobene Terme"). Ein solches Verhalten ist nach den Vorstellungen der S. 207 leicht verständlich. Dort wurde die Möglichkeit vorausgesehen, daß ein Ion in einigen energetisch verschiedenen Zuständen existieren kann, je nachdem, welches Elektron dem Atom entrissen ist oder wie sich die verbleibenden Rumpfelektronen zusammenschließen. Wir können uns nun vorstellen — diese Erklärung ist zuerst von Grotrian[920]) gegeben worden — daß das Neon zwei Arten von einwertigen Ionen bilden kann, deren Energie wenig verschieden ist $\left(\frac{\Delta W}{h \cdot c} = 780\ \text{cm}^{-1}\right.$, was etwa 0,1 Volt entspricht). Dann ist der Nullpunkt der Termzählung im Bogenspektrum nicht mehr eindeutig; die eine Art der Terme wird von einem in Wirklichkeit um 780 cm^{-1} höheren Nullpunkt gezählt als die andere. Wenn zwei Terme gleicher Art kombinieren, so bleibt diese Differenz verborgen, denn die Formel lautet für die Kombination zweier „verschobener" Terme (bezogen auf den Nullpunkt der „unverschobenen")

$$\nu = \left(\frac{R_{Ne}}{(n_1 + \sigma_1)^2} - 780\right) - \left(\frac{R_{Ne}}{(n_1 + \sigma_2)^2} - 780\right) \tag{3}$$

die „Verschiebungskonstante" 780 hebt sich also in der Serienformel heraus. Anders wenn zwei Terme verschiedener Art kombinieren, dann entsteht die Formel (2). Die tatsächliche Existenz von Serien, die nur durch (2) wiedergegeben werden können, beweist modellmäßig das Auftreten solcher Emissionsvorgänge, bei denen, gleichzeitig mit einem „Sprung" des Leuchtelektrons das Ion (richtiger gesagt, der Atomrumpf), um den das Leuchtelektron kreist, aus der einen Form in die andere übergeht. D. h. gleichzeitig mit dem Quantensprung des Leuchtelektrons führen die Rumpfelektronen eine „Quantenumlagerung" aus, die mit einer Energieänderung des Rumpfes um etwa 780 cm^{-1} verbunden ist.

Das Vorhandensein solcher „doppelter Elektronensprünge" hat also ermöglicht, alle Terme des Neonbogenspektrums auf einen gemeinsamen Nullpunkt zu beziehen. Welchen von den beiden Nullpunkten man dabei wählt, ist natürlich willkürlich; man könnte ebensogut die Paschenschen „normalen" Terme als um $+780$ „verschoben" ansehen, und die „verschobenen" als „normal" bezeichnen.

Nach dem zuerst von Bohr postulierten „Aufbauprinzip" soll die einmal abgeschlossene Elektronengruppe in allen schwereren Atomen unverändert erhalten bleiben. Die Anordnung der 2-quantigen Elektronen-

schale (L-Schale) in den schweren Atomen muß also dieselbe sein, wie diejenige der äußern Elektronenschale im Neon. Man weiß aus den Röntgenspektren, daß die L-Schale drei Ionisierungsspannungen (Absorptionsgrenzen) besitzt (L_I, L_{II}, L_{III}), und man hat bestimmte Gesetzmäßigkeiten für die Abhängigkeit der Energiedifferenzen $L_{II}-L_I$ und $L_{III}-L_{II}$ von der Kernladung Z aufgestellt. Grotrian[920]) hat, bei seiner Begründung der oben angeführten Auffassung über den Ursprung der verschobenen Neonterme, gezeigt, daß eine Extrapolution der Röntgentermdifferenz $L_{III}-L_{II}$ auf die Kernladung 10 (Ne) gerade zu der „Verschiebungskonstante" 780 cm^{-1} führt. Demnach handelt es sich bei den „unverschobenen" Termen um die Anregung eines L_{III}-Elektrons, bei den „verschobenen" — um die Anregung eines L_{II}-Elektrons, d. h. einmal eines $2p_{3/2}$-Elektrons ($n=2$, $l=1$, $j=3/2$), ein anderes Mal eines $2p_{1/2}$-Elektrons ($n=2$, $l=1$, $j=1/2$). Nach der S. 209 entwickelten Vorstellung wird man dagegen sagen müssen, beide Termarten entsprächen der Anregung von 2p-Elektronen; jedoch schließen sich die Rumpfelektronen das eine Mal zu einem Rumpfmoment $j_r=1/2$, das andere Mal zu $j_r=3/2$ zusammen.

3. **Zuordnung der Quantenzahlen n, l und j.** In Tabelle 85 sind die Terme zunächst nach Paschen[901,902]) in 26 Termfolgen geordnet, die dann auf drei Gruppen: — s-, p- und d-Terme — verteilt sind. Diese Verteilung ist nach S. 200 gleichbedeutend mit der Zuordnung der Quantenzahl l; sie wird so vorgenommen, daß alle beobachteten Termkombinationen der Auswahlregel $\Delta l=\mp 1$ (S. 199) genügen. Links stehen die nach S. 201 empirisch bestimmten „Laufzahlen" m; es folgen die wahren Quantenzahlen n, die bei den s- und p-Termen um 1 größer sind als die Laufzahlen m; bei den d-Termen ist $m=n$. Die Ursache liegt darin, daß im Neonatom die 2s- und 2p-Bahnen nach dem Bohrschen Schema und der Paulischen Regel schon „besetzt" sind, so daß nur der Grundterm 1p die Hauptquantenzahl $n=2$ haben darf. Wir sehen, daß einer Kombination (n, l) bei den s-Termen 4, bei den p-Termen 10, bei den d-Termen 12 verschiedene Terme entsprechen. In der zweiten horizontalen Reihe sind die zu ihrer Unterscheidung von Paschen eingeführten Bezeichnungen wiedergegeben. Sie beruhen im allgemeinen darauf, daß Indices in der Weise angehängt werden, daß dem größeren Index bei gleichem (m, l) auch ein größerer Term entspricht. Durch Verwechslung wurden 4 d-Termfolgen zuerst als s-Terme klassifiziert; so entstanden die Bezeichnungen s_1', s_1'' usw. Die Termfolge md_1'' und md_4' wurde ebenfalls erst später von md_1' bzw. md_4 getrennt.

Der nächste Schritt nach dieser ersten Ordnung bestand in der Zuteilung der dritten Quantenzahl j. Sie wurde implizite von Grotrian[918]) und explizite von Landé[919]) durchgeführt; man findet die j-Werte der einzelnen Termfolgen in der dritten Horizontalreihe. Die Zuordnung der Quantenzahl j erfolgt, wie S. 199 angegeben, in der Weise, daß nur Kombinationen mit $\Delta j=\mp 1$ oder 0 (zweite Auswahlregel) im Spektrum auftreten dürfen. Man kann sich durch Vergleich der Tabelle 85 mit Tabelle 84 über den Erfolg dieser Termordnung vergewissern. Die 26 Termfolgen müßten beim Fehlen jeder Auswahlregel 26 Serien mit dem Endterm 1p, sowie $(4+10)\times 26=364$ Serien mit den Endtermen 2p und 2s ergeben (vgl. etwa Tabelle 79). Durch die Auswahlregel der Quantenzahl l ($\Delta l=\mp 1$) werden von diesen Serien 10 bzw. $4(12+4)+$

$10 \cdot 10 = 164$ „verboten". Es bleiben also zunächst 16 ultraviolette Grundserien und 200 zu den Zuständen 2s und 2p führende Serien „erlaubt". Die Zuordnung der j-Werte nach Landé und die Auswahlregel $\Delta j = \mp 1$ oder 0 schränkt diese Zahl auf 7 Grundserien und 142 Serien mit dem Endterm 2s und 2p ein. Unsere Tabelle 84 zeigt 5 Grundserien und 130 Serien, die zu 2s und 2p führen. Von diesen Serien sind 129 „erlaubte", und nur eine mit ○ bezeichnete Serie $2p_7 - md_4$, die in den Paschenschen Aufnahmen durch einige schwache Linien vertreten ist, widerspricht der Auswahlregel der j-Zahlen ($j = 3$ im Anfangs- und $j = 1$ im Endzustand). Von den fehlenden 13 „erlaubten" Serien entsprechen die beiden fehlenden Grundserien und 6 zu 2p führende Serien den Übergängen von $j = 0$ zu $j = 0$. Die Erfahrung zeigt, daß solche Serien nicht nur im Neonspektrum, sondern auch in allen andern Spektren nicht auftreten. Wir können also die Auswahlregel für die Quantenzahl j ($\Delta j = \mp 1$ oder 0) durch eine Zusatzregel:

der Übergang $0 \rightarrow 0$ ist für j verboten

ergänzen.

Es bleiben somit nur noch 7 nach den Auswahlregeln zulässige Serien unaufgefunden; sie sind in Tabelle 84 mit * bezeichnet. Man wird sie sicher bei genauerer Beobachtung finden; es sind dies die Serien $2p_1 - md_5$, $2p_2 - md_1''$, $2p_4 - ms_4$, $2p_5 - md_5$, $2p_6 - md_1''$, $2p_7 - md_5$ und $2p_9 - ms_1''''$.

Soweit führt die Klassifikation der Neonterme mit Hilfe der „Auswahlregeln". Die Termdefinition mit n, l, j ist aber noch nicht eindeutig, da jeder Kombination dieser Zahlen noch mehrere Terme verschiedener Größe entsprechen. Man ersieht dieses am besten aus folgender kleinen Tabelle:

Tabelle 86.

Quantenzahlen der Neonterme.

j	$l = 0$ (s-Terme)	$l = 1$ (p-Terme)	$l = 2$ (d-Terme)
0	s_3	p_1, p_3	d_6
1	s_2, s_4	p_2, p_5, p_7, p_{10}	s_1', d_2, d_5
2	s_5	p_4, p_6, p_8	s_1'', s_1'''', d_1'', d_3
3		p_9	d_1', d_4, s_1'''
4			d_4'

Einer bestimmten Kombination (n, l, j) entsprechen also noch bis 4 Terme.

4. **Modellmäßige Deutung des Termsystems.** Es wird nun versucht, diese Termmannigfaltigkeit durch die S. 205ff. allgemein angegebene modellmäßige Überlegung zu erklären, d. h. durch die Annahme, daß das Gesamtimpulsmoment j auf verschiedene Weise durch vektorielle Addition der Bahnmomente l und der Eigenmomente s aller äußern Neonelektronen zustande kommt (frühere Erklärungsarten s. Landé[921]), Landé und Heisenberg[922])). Nach S. 209 hat Neon 2 Elektronen in einer abgeschlossenen K-Schale ($n = 1$) und 2 Elektronen in einer abgeschlossenen Gruppe 2s ($n = 2$, $l = 0$); die übrigen 6 Elektronen bilden zwar im unangeregten Neon eine abgeschlossene 2p-Gruppe ($n = 2$, $l = 1$), müssen aber im angeregten Neon nach S. 210 alle als „Valenzelektronen" behandelt werden. Man müßte also eine sehr komplizierte Termmannigfaltigkeit er-

warten, wenn die Paulische Regel nicht bestände. Nach dieser Regel wird aber für die Termmannigfaltigkeit am Ende einer Periode die Anzahl der Elektronen maßgebend, die bis zur nächsten abgeschlossenen Untergruppe fehlen; im Neonrumpf ist dieses nur ein einziges Elektron, und daher wird das ganze Spektrum viel einfacher; es entspricht in vielem dem Spektrum der Erdkalien oder des Heliums, deren Rümpfe ein Elektron zu viel, d.h. außerhalb der letzten abgeschlossenen Gruppe haben.

Nach der Paulischen Regel müssen sich im unangeregten Neonatom alle Eigenmomente s der 6 äußern 2p-Elektronen zu einer Resultante $\sum\limits_{1-6} s = 0$ und alle Bahnmomente l zu einer Resultante $\sum\limits_{1-6} l = 0$ addieren; diese beiden Summen geben dann das Gesamtmoment $j = \sum s + \sum l = 0$. Jedes von den 6 2p-Elektronen hat das Eigenmoment $s = 1/2$ und das Bahnmoment $l = 1$. Wenn ein Elektron angeregt wird, so hinterbleibt ein Rumpf, in dem ein Elektron „fehlt"; die Momente der 5 Rumpfelektronen müssen sich also ebenfalls zu $\sum\limits_{1-5} l = 1$ und zu $\sum\limits_{1-5} s = 1/2$ addieren, damit das eine fehlende Elektron mit seinem $l_6 = 1$ und $s_6 = 1/2$ die Schale „abschließen" kann. Wir haben also einen Rumpf mit $\sum\limits_{1-5} s = 1/2$ und $\sum\limits_{1-5} l = 1$ und ein angeregtes Elektron mit $s_6 = 1/2$ und $l_6 = 0, 1, 2 \ldots$ Wieviel verschiedene Terme sind danach zu erwarten?

Die Abzählung kann nach S. 207 auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt werden, die beide bezüglich der Anzahl der zu erwartenden Terme zu demselben Resultat führen, aber bezüglich der zu erwartenden relativen Termgröße sehr verschiedene Ergebnisse liefern.

Die erste Methode ist S. 207 (Anmerk.) angedeutet und S. 226 beim Helium angewandt. Man zerlegt die Addition sämtlicher l und sämtlicher s zu dem Gesamtimpulsmoment j in zwei Stufen, indem man sich vorstellt, daß die l an sich, und ebenso die s an sich ganz-(bzw. halb-)zahlige Summen $\sum\limits_{1-6} l$ und $\sum\limits_{1-6} s$ ergeben, und daß das Gesamtmoment j eine vektorielle Summe von $\sum l$ und $\sum s$ darstellt.

Dieses Verfahren wurde von Goudsmit[927]) und Hund[928]) zuerst 1925 auf das Neonspektrum angewandt; man s. die (durch die Annahme des rotierenden Elektrons vervollkommnete) Darstellung im Buch von Hund[928a]). Der ganze Atomrumpf gibt $\sum\limits_{1-5} l = 1$ und $\sum\limits_{1-5} s = 1/2$. Er ist also einem einzigen p-Elektron ($l = 1$, $s = 1/2$) äquivalent. Bei der Addition von $\sum\limits_{1-5} s = 1/2$ mit $s_6 = 1/2$ des Leuchtelektrons zu $\sum\limits_{1-6} s$ können zwei ganzzahlige Werte herauskommen: $\sum\limits_{1-6} s = 0$ und $\sum\limits_{1-6} s = 1$. Dieses gibt, genau wie beim Helium (S. 226), zwei Termsysteme: ein Singulettsystem ($r = 2\sum s + 1 = 1$) und ein Triplettsystem ($r = 2\sum s + 1 = 3$). Der Grundterm hat $\sum s = 0$ (abgeschlossene Schale), gehört also, wie beim Helium, dem Singulettsystem an.

Die Zahl der möglichen Terme ist größer als beim Helium, da bei diesem der aus einem Elektron bestehende Rumpf $l_r = 0$ hatte, so daß $\sum l$ immer dem l_2 des Leuchtelektrons gleich war. Im Neon ist dagegen im Rumpf $\sum\limits_{1-5} l \neq 0$ (= 1); daher sind noch verschiedene Kombinationen mit dem jeweiligen l_6 möglich.

Da die Bezeichnungen der Terme mit S, P, D... sich (s. S. 210) nach der Σl richten, werden sie hier von den auf das l_6 des Leuchtelektrons bezüglichen Bezeichnungen s, p, d... verschieden. Wir zählen nur die möglichen Kombinationen ab.

Erster Fall: $\sum\limits_{1-6} s = 0$, $j = \sum\limits_{1-6} l$, Singulettsystem.

a) $l_6 = 0$ (s-Terme). Mit $\sum\limits_{1-5} l = 1$ nur eine ganzzahlige Möglichkeit: $\sum\limits_{1-6} l = 1$, also eine Termfolge $^1P_1$;

b) $l_6 = 1$ (p-Terme). Mit $\sum\limits_{1-5} l = 1$ drei ganzzahlige Möglichkeiten: $\sum\limits_{1-6} l = 0, 1, 2$, also drei Termfolgen $^1S_0$, $^1P_1$, $^1D_2$;

c) $l_6 = 2$ (d-Terme). Mit $\sum\limits_{1-5} l = 1$ drei ganzzahlige Möglichkeiten: $\sum\limits_{1-6} l = 1, 2, 3$, also drei Termfolgen $^1P_1$, $^1D_2$, $^1B_3$.

Zweiter Fall: $\sum\limits_{1-5} s = 1$, $j = \sum\limits_{1-6} l$ oder $\sum\limits_{1-6} l \mp 1$, Triplettsystem.

a) $l_6 = 0$ (s-Terme). Mit $\sum\limits_{1-5} l = 1$ eine ganzzahlige Möglichkeit: $\sum\limits_{1-6} l = 1$, also eine ^3P-Termfolge; sie ist aber dreifach, denn mögliche Werte von $j = \sum\limits_{1-6} s + \sum\limits_{1-6} l$ sind 0, 1, 2, also 3 Termfolgen $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$;

b) $l_6 = 1$ (p-Terme). Mit $\sum\limits_{1-5} l = 1$ drei ganzzahlige Möglichkeiten: $\sum\limits_{1-6} l =$ 0, 1, 2, also Termfolgen vom Typus ^3S, ^3P, ^3D. Die möglichen Werte von $j = \sum s + \sum l$ sind 1 für S; 0, 1, 2 für P; 1, 2, 3 für D, also 7 Termfolgen $^3S_1$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$, $^3D_1$, $^3D_2$, $^3D_3$;

c) $l_6 = 2$ (d-Terme). Mit $\sum\limits_{1-5} l = 1$ drei ganzzahlige Möglichkeiten: $\sum\limits_{1-6} l = 1$, 2, 3, also Termfolgen ^3P, ^3D, ^3B. Für $j = \sum s + \sum l$ sind die Werte 0, 1, 2 (beim P-Term), 1, 2, 3 (beim D-Term) und 2, 3, 4 (beim B-Term) möglich. Also insgesamt neun Termfolgen: $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$, $^3D_1$, $^3D_2$, $^3D_3$, $^3B_2$, $^3B_3$, $^3B_4$.

Wenn wir nun die Termfolgen zusammenzählen, so erhalten wir gerade 26 Termfolgen, in voller Übereinstimmung mit dem empirischen Befund von Paschen, und zwar, genau wie bei Paschen, 4 s-Termfolgen (Gruppe a), 10 p-Termfolgen (Gruppe b) und 12 d-Termfolgen (Gruppe c).

Damit ist bewiesen, daß die modellmäßige Vorstellung der S. 207 zur richtigen Voraussage der Anzahl der Neonterme vom s-, p- und d-Typus führt.

Es fragt sich nun, welche einzelnen Termfolgen der Paschenschen Tabelle 85 den einzelnen theoretisch abgeleiteten Termfolgen zuzuordnen sind. Man hat z. B. bei Paschen die 4 s-Termfolgen s_2, s_3, s_4, s_5; ihnen entsprechen in der obigen modellmäßigen Ableitung die vier Termfolgen $^1P_1$, $^3P_0$, $^3P_1$ und $^3P_2$. Wie ist die Zuordnung im einzelnen durchzuführen? Man hat natürlich zuerst das Kriterium der Quantenzahl j. Ein Vergleich mit Tabelle 86 zeigt sofort:

$$s_3 = {}^3P_0 \qquad s_5 = {}^3P_2;$$

unbestimmt bleibt zunächst, welcher von den beiden Termen s_2 und s_4, die beide $j=1$ haben, den Termen $^1P_1$ bzw. $^3P_1$ zuzuordnen sei. Die Entscheidung kann hier z. B. auf Grund des Zeemanneffektes erfolgen, der für Tripletterme anders aussieht als für Singuletterme. Es muß danach der s_4-Term zum Triplett-, der s_2-Term zum Singulettsystem gezählt werden (man merkt auch in der ersten Zeile der Tabelle 85 sowie in Fig. 34, daß die Terme $2s_3$, $2s_4$, $2s_5$ eng aneinander, der Term $2s_2$ mehr abseits liegt). Analog kann die Zuordnung auch bei den p-Termen durchgeführt werden. Man erhält auf diese Weise folgende Vergleichstabelle:

Tabelle 87.

Modellmäßige Deutung der Paschenschen Neonterme

	s-Terme				p-Terme									
Paschenscher Term	s_2	s_3	s_4	s_5	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}
Theoretischer Term	$^1P_1$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^1S_0$	$^3D_2$	$^3D_1$	$^3P_2$	$^1P_1$	$^1D_2$	$^3D_3$	$^3S_1$

Die Zuordnung der Tabelle 87 ist im einzelnen noch nicht gesichert. Bei den d-Termen ist sie noch nicht angegeben worden.

Wenn man die Termtabelle 85 oder die Fig. 34 nochmal genauer betrachtet, und etwa die s-Termfolgen s_2, s_3, s_4 und s_5 mit wachsendem n verfolgt, so sieht man, daß die Einteilung in ein Triplett (s_3, s_4, s_5) und ein Singulett (s_2), die bei $n=3$ aus der graphischen Darstellung klar ersichtlich ist, schon bei $n=4$ vollkommen verwischt wird; bei höheren n tritt statt dessen eine deutliche Spaltung in zwei Gruppen zu je 2 Termfolgen auf: s_2 und s_3 streben zur Grenze -780, s_4 und s_5 zur Grenze 0.

Diese Erscheinung beruht darauf, daß die S. 252 bei der Konstruktion von j aus $s_1, s_2 \dots s_6$ und $l_1, l_2 \dots l_6$ benutzte Vereinfachung nur für einen idealen Fall gilt. Wir nahmen nämlich an, daß sich zuerst alle s zu einer ganz- oder halbzahligen Σs addieren, und alle l zu einer ganzzahligen Σl, und dann diese beide Summen zu j zusammenaddiert werden. Diese Annahme scheint für den Fall mit der Wirklichkeit zu stimmen, daß das Leuchtelektron von dem Rumpf noch nicht weit entfernt ist. Beim hochangeregten Leuchtelektron wird aber dieses Verfahren unzulässig. Man nähert sich vielmehr einem andern Idealfall, der bei der vollständigen Abtrennung des Leuchtelektrons erreicht wird (S. 205 ff.): die fünf 2p-Elektronen des Rumpfs bilden ein selbständiges System, ihre $l_1, l_2 \dots l_5$ und $s_1, s_2 \dots s_5$ addieren sich unabhängig vom Leuchtelektron zu einem ganz-(bzw. halb-)zahligen Gesamtmoment des Rumpfs j_r; ebenso addieren sich die Momente l_6 und s_6 des Leuchtelektrons unabhängig vom Rumpf zu einem Gesamtmoment j_a, und aus der Addition von j_r und j_a entsteht das Gesamtmoment des Atoms j; d. h. hier muß die schon S. 226 benutzte zweite Methode verwendet werden; auch nach dieser Methode kann man die möglichen Terme leicht abzählen. Denn nach S. 251 ist für den Rumpf $\sum\limits_{1-5} l = 1$ und $\sum\limits_{1-5} s = 1/2$. Das ergibt für das Gesamtmoment des Rumpfes zwei Möglichkeiten: $j_r = 1/2$ und $j_r = 3/2$. Es sind dies die beiden verschiedenen Rumpfzustände, die schon S. 248 zur Erklärung des Termsystems herangezogen

wurden. Was j_a betrifft, so ist es die Summe aus l_6 und $s_6 = {}^1/_2$; es kann also die Werte ${}^1/_2$ (bei $l_6 = 0$, s-Term), ${}^1/_2$ und ${}^3/_2$ (bei $l_6 = 1$, p-Term) sowie ${}^3/_2$ und ${}^5/_2$ (bei $l_6 = 2$, d-Term) annehmen. Man erhält auf diese Weise folgende zwei Termsysteme:

Erster Fall: $j_r = {}^1/_2$ — Termgrenzwert $-780\ cm^{-1}$

a) s-Terme	$j_a = {}^1/_2$	$j = 0$ oder 1	also 2 Termfolgen
b) p-Terme	$j_a = {}^1/_2$ $j_a = {}^3/_2$	$j = 0$ oder 1 $j = 1$ oder 2	4 Termfolgen
c) d-Terme	$j_a = {}^3/_2$ $j_a = {}^5/_2$	$j = 1$ oder 2 $j = 2$ oder 3	4 Termfolgen

Zweiter Fall: $j_r = {}^3/_2$ — Termgrenzwert 0

a) s-Terme	$j_a = {}^1/_2$	$j = 1$ oder 2	2 Termfolgen
b) p-Terme	$j_a = {}^1/_2$ $j_a = {}^3/_2$	$j = 1$ oder 2 $j = 0, 1, 2$ oder 3	6 Termfolgen
c) d-Terme	$j_a = {}^3/_2$ $j_a = {}^5/_2$	$j = 0, 1, 2$ oder 3 $j = 1, 2, 3$ oder 4	8 Termfolgen.

Wenn man nun die Termfolgen zusammenzählt, so erhält man wieder genau die 26 Termfolgen, (4 s-, 10 p- und 12 d-Termfolgen); ihre Verteilung auf die beiden Grenzen -780 und 0 und ihre j-Werte entsprechen genau dem empirischen Schema von Paschen und Landé (Tabelle 85).

Man sieht also, daß die richtige Abzählung der möglichen Terme von der Vereinfachung bei der Addition der s und l zum resultierenden Moment j nicht abhängt. Dagegen sind die Gesetzmäßigkeiten über die relative Lage der Terme (auch über ihre Zeemannaufspaltungen), von dieser Vereinfachung abhängig. Für die Terme mit kleinem n ergibt die Addition über $\sum_{1-6} s$ und $\sum_{1-6} l$, die zu einer Einteilung des Spektrums in ein Singulett- und ein Triplettsystem führt, die Termgruppierung (und die Zeemannaufspaltung) mit ziemlicher Richtigkeit; bei den Termen mit größerem n (hochangeregte Zustände) ist dieses Verfahren mechanisch ungerechtfertigt; die Einteilung der Terme in ein Singulett- und ein Triplettsystem geht über in eine Einteilung in ein der Grenze -780 und ein der Grenze 0 zustrebendes System, die einer j-Bildung über j_r und j_a entspricht. Dieser Übergang ist modellmäßig im „Selbständigwerden" des Rumpfes und des Leuchtelektrons begründet (vgl. Goudsmit und Back[928 b])).

Der Grundterm, der in bezug auf das Leuchtelektron die rationale Bezeichnung $2p_0$*) hat, heißt in der neueren Benennung 2^1S_0; denn ihm entspricht $\sum s = 0$ (also $r = 2\sum s + 1 = 1$, Singulettsystem), $\sum l = 0$ (S-Term) und $j = 0$.

5. **Graphische Darstellung des Neontermsystems.** Wir geben in Fig. 34 noch eine graphische Darstellung der Neonterme mit $n = 2$ bis $n = 8$. Um den Grundterm anzudeuten, mußte das Diagramm unten unterbrochen werden, was durch punktierte Linien symbolisiert ist. Die Terme mit der gleichen wahren Quantenzahl n sind zu einem Linienzug verbunden. Man sieht, warum die Laufzahlen der p- und s-Terme um 1 höher gewählt wer-

*) Paschensche konventionelle Bezeichnung: $1p_3$.

den als ihre Hauptquantenzahlen. Man sieht weiter, wie sich die Terme mit zunehmendem n deutlich in zwei Gruppen spalten und zu den beiden Grenzen 0 und —780 streben.

Die Spektrallinien in Fig. 34 aufzutragen, wie dieses in Fig. 228 für Helium geschehen ist, hätte zu einer unübersichtlichen Figur geführt.

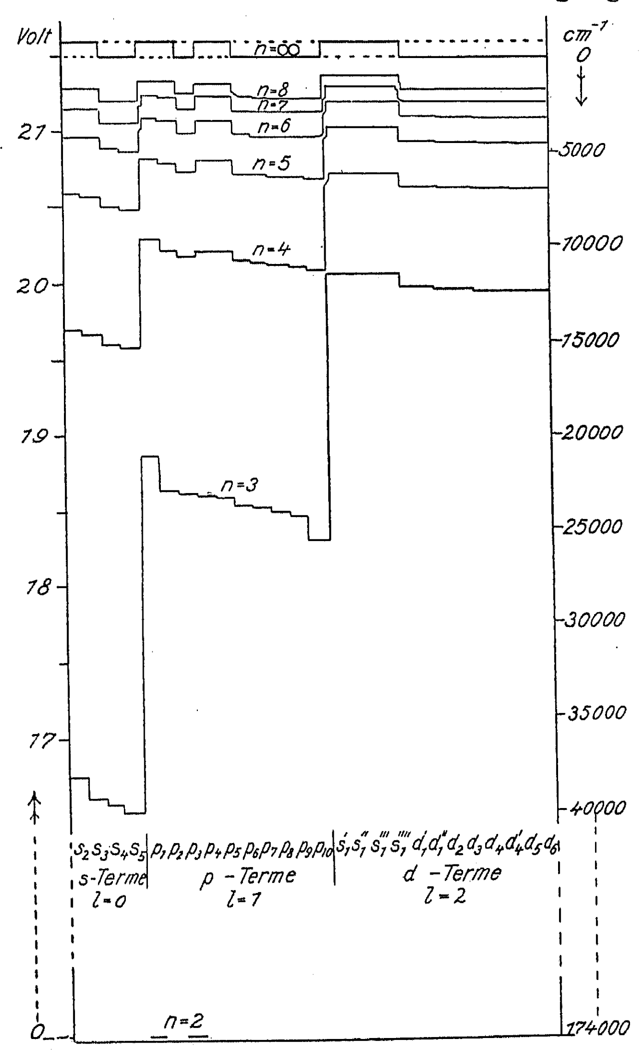


Fig. 34. Neontermsystem.

Prüfung des Neontermsystems durch Absorptionsmessungen.

Nimmt man den Term 1p = 173 930 (2^1S_0 in der neuen Bezeichnung) als Grundterm des Neons an, so müßten die von diesem Term ausgehenden extrem-ultravioletten Linien (Tabelle 84) die eigentlichen Absorptionslinien des Neons sein. Dem entspricht, daß Neongas bis weit ins Ultraviolette vollkommen durchsichtig ist. Cuthbertson[795c]) untersuchte

die Auslöschung der extrem-ultravioletten Linien des Vakuum-Kohlebogens in einer Schicht Neon und gab an, daß die Absorption erst hinter der Linie 595 Å einsetzt; der Befund ist wahrscheinlich nicht richtig, die Ursache kann in der Benutzung einer diskontinuierlichen Lichtquelle liegen, die nur breite Absorptionsbanden sicher nachzuweisen gestattet (vgl. S. 229 und 273).

Das elektrisch angeregte Neon vermag aber, ebenso wie Helium (S. 229) auch viele Linien seines sichtbaren Spektrums zu absorbieren. Meißner[897]) bemerkte schon 1915, daß gewisse Neonlinien, besonders λ 6402 Å, manchmal eine „Umkehrung" (helle Linienmitte) zeigen, was auf die „Selbstabsorption" im leuchtenden Gas deutet; dieselbe Erscheinung beobachten neuerdings interferometrisch Buisson und Jausseran[916]); vgl. auch Childs[905]).

Meißner[915]) stellte dann besondere Untersuchungen an, bei welchen das Licht einer Neonröhre durch eine zweite ebenfalls stromdurchflossene Röhre beobachtet wurde. Folgende Tabelle 88 enthält das Ergebnis:

Tabelle 88.

Absorption im angeregten Neon.

Ausgangsniveau $2\,s_2$		Ausgangsniveau $2\,s_3$		Ausgangsniveau $2\,s_4$		Ausgangsniveau $2\,s_5$	
5852 Å	4 Proz.	6163 Å	38 Proz.	5400 Å	0 Proz.	5881 Å	43 Proz.
6598 „	5 „	6266 „	49 „	6029 „	5 „	5944 „	56 „
6678 „	5 „	6532 „	40 „	6074 „	7 „	5975 „	19 „
6717 „	3 „	7438 „	20 „	6096 „	6 „	6143 „	62 „
6929 „	3 „			6304 „	3 „	6217 „	25 „
7173 „	7 „			6382 „	4 „	6334 „	56 „
				6506 „	8 „	6402 „	74 „
				7245 „	8 „	7032 „	56 „

Man sieht aus Tabelle 88, daß nur Linien der Hauptserien untersucht worden sind; von diesen werden diejenigen, die von s_3 und s_5 ausgehen, stark, die von s_2 und s_4 ausgehenden fast gar nicht absorbiert. Das bedeutet, daß die Zustände $2s_3$ und $2s_5$ besonders „langlebig", d. h. im Sinne der S. 228 „metastabil" sind. [Meißner[977]) erhielt später für die Lebensdauer von s_5 in seinen Versuchsbedingungen 0,0038 sec., Dorgelo[916a]) etwa 0,004 sec. für s_5 und 0,0005 sec. für s_3.] Von den Zuständen $2s_2$ und $2s_4$ ist dagegen ein spektraler Übergang zum Grundterm möglich; der Grundterm muß demnach ein p-Term sein. Ein analoger Übergang ist aber von $2s_3$ und $2s_5$ aus offenbar „verboten". Da s_3 und s_5 nach Tabelle 86 die j-Werte 0 und 2 besitzen, so muß der Grundterm 1p $j=0$ haben; denn dann verbietet die Auswahlregel $\Delta j = \mp 1$ oder 0, zusammen mit der Zusatzregel von S. 250 die beiden Kombinationen $1p-2s_3$ und $1p-2s_5$. Auf diese Weise wurde die Natur des Grundterms des Neons ($l=1$, $j=0$) von Jordan[923]) und Goudsmit[924]) noch vor der Ausmessung des extremen Ultravioletts aus den Meißnerschen Absorptionsmessungen abgeleitet.

Die beiden metastabilen Neonzustände $2s_3$ und $2s_5$ sind dem metastabilen Parheliumzustand 2^1S eher als dem langlebigerem „metastabilen Orthohelium" (Zustand 2^3S) analog, da ihre Metastabilität nur durch die Auswahlregel der j bedingt ist.

Genau wie beim He wird die Lebensdauer der metastabilen Ne-Formen durch Verunreinigungen des Gases verkleinert, die Absorption entsprechend erniedrigt.

Über die anomale Dispersion im elektrisch angeregten Neon, die ebenfalls auf das Auftreten neuer Absorptionslinien deutet, s. bei Ladenburg, Kopfermann und Carst[1176]. Nach Dorgelo[916a]) werden auch die von $2s_4$ ausgehenden Linien im angeregten Neon noch relativ stark absorbiert — viel stärker als die von s_2 ausgehenden. Er erklärt dieses dadurch, daß $2s_4$ nach Tabelle 87 dem Triplettsystem angehört ($^3P_1$ in der neuen Bezeichnung), während der Grundterm 1p ein Singuletterm ($^1S_0$) ist. Die Übergänge vom Triplett- zum Singulettsystem sind zwar im Neon (und ebenso im Hg, Mg usw.) nicht so streng „verboten", wie dies nach S. 227 beim Helium der Fall ist; immerhin sind sie aber „erschwert". Der $2s_4$-Zustand hat daher nicht die Metastabilität des 2^3S-Zustandes des Orthoheliums, ist aber immerhin bedeutend „langlebiger" als $2s_2$.

Prüfung des Neontermsystems nach der Elektronenstoßmethode.

Wir gehen nun vom Termsystem zum System der Energieniveaus über, um eine Prüfung nach der Elektronenstoßmethode zu ermöglichen. In Fig. 34 wird zu diesem Zwecke, ausgehend vom Grundterm 173 930, dessen Energie nach S. 193 gleich Null gesetzt wird, links die Energieskala in Volt (1 Volt $= 8110\ cm^{-1}$) aufgetragen.

1. **Ionisierungsspannung.** Franck und Hertz[828]) fanden 1913 die erste kritische Spannung des Neons bei 16 Volt; sie wurde zunächst für die Ionisierungsspannung gehalten. Die nächste Versuchsreihe von Horton und Davies[929]) im Jahre 1921 nach einer Methode, die Ionisierung von der Anregung zu unterscheiden gestattete, ergab 3 verschiedene Ionisierungsspannungen:

$$V_J = 16{,}7 \qquad V_J = 20{,}0 \qquad V_J = 22{,}8 \text{ Volt.}$$

Nach einer Kritik von Franck[822]) soll aber von diesen 3 Werten nur der oberste (etwa 23 V) real sein und der wirklichen Ionisierungsspannung des Neons entsprechen. Eine genaue Bestimmung der Ionisierungsspannung verdankt man Hertz[931]); er fand

$$V_J = 21{,}5 \text{ Volt (geeicht mit } V_{A(He)} = 19{,}75 \text{ Volt).}$$

Wie aus Fig. 34 ersichtlich, ist das genau der zu erwartende Wert: Nach Fig. 34 müßte übrigens die Ionisierungsspannung „doppelt" sein, d. h. es müßten bei 21,5 und 21,6 Volt zwei verschiedene Ionisierungsspannungen liegen, die den beiden S. 248 und 254 erwähnten Zuständen des Ne^+-Ions entsprechen sollten. Die Elektronenstoßmethode war bis jetzt nicht empfindlich genug, um diese doppelte Struktur der bei 21,5 Volt gelegenen kritischen Spannung des Neons bestätigen zu können.

2. **Anregungsspannungen.** Franck und Hertz[828]) fanden, wie erwähnt, eine kritische Spannung des Neons bei 16 Volt. Horton und Davies[929]) gaben an: Anregungsspannungen 11,8 Volt und 17,8 Volt (dazu, wie erwähnt, angebliche Ionisierungsspannungen bei 16,7 und 20,0 Volt). Nach Franck[822]) sind davon nur die Spannungen in der

Gegend 16—17 Volt real, die 11,8-Voltstufe rührt sicher von Verunreinigungen her. In einer späteren Arbeit gaben Horton und Davies[930]) noch eine Zuordnung der Spektrallinien zu den einzelnen Stufen: keine sichtbaren Linien bis 20 Volt, alle Linien der Hauptserien bei 20 Volt („zweite Ionisierungsspannung"), alle Linien der Nebenserien bei 22,8 Volt („dritte Ionisierungsspannung").

Nach Hertz[931]) sind die meisten dieser Angaben unbegründet. Die Ursache liegt darin, daß die „Ausbeute" an unelastischen Stößen (s. S. 321 ff.) beim Neon, Argon, Krypton und Xenon unterhalb der Ionisierungsspannungen sehr gering ist und nur nach einer besonders empfindlichen Methode einwandfrei bestimmt werden kann. Eine solche Methode wurde von Hertz ausgearbeitet, und mit ihrer Hilfe sind zwei Anregungsspannungen des Neons

$$V_A = 16{,}65 \qquad \text{und} \qquad V_A = 18{,}45 \text{ Volt}$$

ermittelt worden. Ein Blick auf Fig. 34 zeigt, daß diese beiden Stufen bestimmt den Termgruppen 2s und 2p $(n = 3)$ entsprechen; man hat hier also wiederum „komplexe" kritische Spannungen, deren Auflösung in einzelne Komponenten erst nach einer bedeutenden Vergrößerung der Empfindlichkeit der Methode möglich sein wird.

Fig. 35 zeigt die kritischen Spannungen, die in einem He/Ne-Gemisch von Hertz gefunden wurden. Man sieht deutlich die beiden 20-Voltstufen des Heliums (S. 231 ff.); die Skala wurde zur Bestimmung der kritischen Spannungen des Neons mit dem Wert $V_u = 19{,}75$ Volt für die Umwandlungsspannung des Heliums geeicht.

Hertz[932]) hat dann das Neonspektrum bei den Anregungsspannungen 18,7—20 Volt photographiert. Wie schon Horton und Davies behauptet haben, treten unter 18,5 Volt keine sichtbaren Linien auf. Dieses ist nach Fig. 34 verständlich, denn die ersten nicht im extrem Ultravioletten gelegenen Linien des Neons gehen von den 2p-Termen $(n = 3)$ aus $(2s - 2p)$, und diese Terme werden erst bei 18,45 Volt erreicht. Fig. 36 zeigt das folgeweise Auftreten der einzelnen Linien im Neonspektrum bei der Spannungserhöhung von 18,7 bis auf 20 Volt. Hertz und Sharp de Visser[933]) haben dann die genauen Anregungsspannungen von 5 starken Neonlinien bestimmt (Tabelle 89). Auch diese Zahlen sind in vollständiger Übereinstimmung mit Fig. 34; insbesondere zeigt sich darin schon die „Feinstruktur" der kritischen Spannung bei 18,5 Volt, indem die Linie 5852, die von $2p_1$ ausgeht, 0,3 Volt später erscheint als die Linien 6402 und 6143 Å; nach Fig. 34 liegt aber der Term $2p_1$ $(n = 3)$ gerade um etwa 0,3—0,4 Volt höher als die Terme $2p_6$ bzw. $2p_9$. Daß die Linien der

Tabelle 89.

Anregungsspannungen der einzelnen Neonlinien.

6402 Å	$2s_5 - 2p_9$	18,6 Volt
6143 „	$2s_5 - 2p_6$	18,6 „
5852 „	$2s_2 - 2p_1$	18,9 „
5331 „	$2p_{10} - 3d_3$	20,6 „
5341 „	$2p_{10} - 3d_5$	20,6 „

ersten Nebenserie (2p—3d) erst bei 20,6 Volt erscheinen, ist ebenfalls nach Fig. 34 zu erwarten.

Diese Messungen bilden eine der genauesten Bestätigungen für die Bohrsche Frequenzbedingung (2) (S. 193).

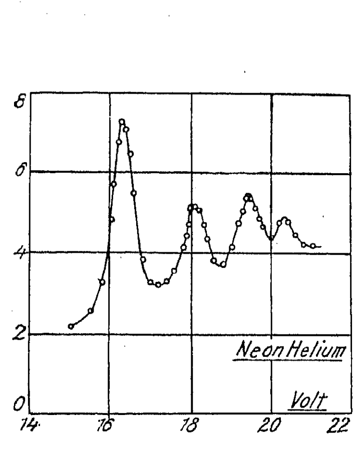


Fig. 35. Kritische Spannungen in einem He-Ne-gemisch.

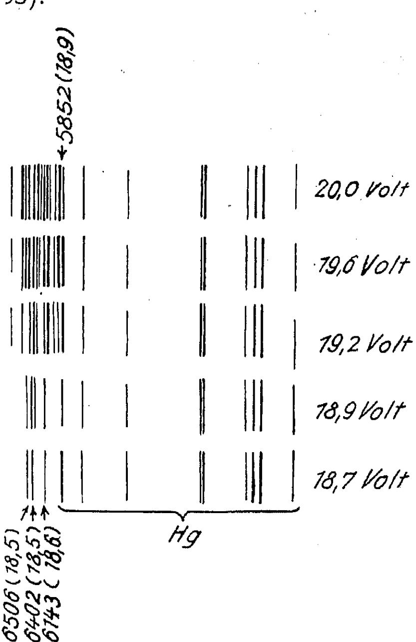


Fig. 36. Anregung der Ne-Spektrallinien durch Elektronenstoß.

3. **Akkumulative Ionisation im Neon.** Nach den Ausführungen von S. 233 ff. sollte eine Bogenentladung im Neon bei Benutzung einer Glühelektrode („normaler niedervoltiger Lichtbogen") ab 16,65 Volt (Anregung der metastabilen Zustände $2s_3$ und $2s_5$) möglich sein. Holst und Oosterhuis[935]) erhielten im Neon auch einen „abnorm niedervoltigen Lichtbogen" (bis 7,5 Volt), Erklärung s. S. 235.

V. Die Spektren des Argons, Kryptons, Xenons und der Emanation.

Nach der Bohrschen Theorie des periodischen Systems und der Paulischen Regel müssen die 8 äußern Elektronen in den Atomen Ar, Kr, X und Em qualitativ in genau derselben Weise angeordnet sein, wie im Ne-Atom; der einzige Unterschied besteht darin, daß die Hauptquantenzahl n der äußeren Elektronen bei Ne = 2, bei Ar = 3, bei Kr = 4, bei X = 5 und bei Em = 6 ist. Auch die Termmannigfaltigkeit, die der Anregung eines der äußern Elektronen entspricht, müßte bei allen Edelgasen vom Ne bis zur Em genau dieselbe sein; nur die relative Größe der durch gleiche Quantenzahlen charakterisierten Terme kann verschieden ausfallen.

da die relative Bindungsfestigkeit der Elektronen mit verschiedenem l und j nach S. 208 auch von der Kernladung, also von der Atomnummer, sowie der Hauptquantenzahl n abhängt, und nicht einfach eine Funktion von l und j ist.

Im Normalzustand haben alle Edelgase nur abgeschlossene Elektronengruppen; es ist also $\Sigma l = 0, \Sigma s = 0$ und $j = 0$. Der Grundterm des Bogenspektrums aller Edelgase ist daher ein n^1S_0-Term ($n = 1, 2, 3, \ldots 6$).

Für das einzelne Valenzelektron wird dagegen der Grundterm die Bezeichnung np_0 tragen müssen, wenn eines der p-Elektronen angeregt ist, und ns_0, wenn eines der s-Elektronen die Emission besorgt, was etwa in den „blauen" Spektren der Fall sein könnte.

Schon S. 125 ff. wurde erwähnt, daß alle schweren Edelgase (wahrscheinlich auch die Emanation) zwei Spektren besitzen; das leichter anregbare oder „rote", und das schwerer anregbare oder „blaue". Im Gegensatz zum blauen Neonspektrum sind die blauen Spektren des Ar, Kr und X relativ leicht zugänglich (zu ihrer Anregung genügt eine mäßig kondensierte Entladung); sie sind daher schon lange bekannt, und haben auch für die spektralanalytische Untersuchung der Edelgase Bedeutung. Über ihre Anregung sowie das Aussehen der Entladung in Edelgasen s. S. 125 ff., 333 und 336. Die Deutung der einzelnen Spektren ist nur im Falle des „roten" Spektrums sicher: dieses ist ein „Bogenspektrum", es gehört dem neutralen Edelgasatom an und entsteht, genau wie das rote Neonspektrum, bei der Anregung eines der äußern p-Elektronen. Wie beim Neon muß dieses Spektrum eine doppelte Struktur haben, entsprechend den beiden Ionenformen mit $j_r = 1/2$ und $j_r = 3/2$ (S. 248). Für die Entstehung der blauen Spektren sind von vornherein zwei Möglichkeiten vorhanden: entweder sind es Funkenspektren (evtl. Gemische der Funkenspektren 1., 2. und höheren Ordnung), oder sie entsprechen der Anregung eines s-Elektrons; auch ist es möglich, daß beide Anregungsarten eine Rolle spielen. Eine Entscheidung könnte erst die Analyse eines blauen Spektrums und die genaue Bestimmung seiner Anregungsspannungen ermöglichen; für eine solche liegen vorläufig nur einzelne Ansätze vor.

Nachdem Trowbridge und Richards[994]) schon 1897 gezeigt hatten, daß die oszillierende Entladung zur Erzeugung des blauen Argon-Spektrums dienen kann, haben L. und E. Bloch und Déjardin[998]) das Verhalten des Argons, Kryptons und Xenons bei einer oszillierenden Entladung in einem elektrodenlosem Rohr bei steigender Spannung untersucht. Sie zeigten, daß dabei zuerst das rote Spektrum erscheint, dann das blaue, aber nicht auf einmal, sondern in drei Stufen. Sie verteilten daher die von ihnen untersuchten etwa 2000 Linien der schweren Edelgase auf je vier Spektren, die sie mit A (arc, Bogenspektrum = rotes Spektrum), E_I, E_{II} und E_{III} (étincelle = Funkenspektrum) bezeichneten. Sie deuteten also die drei Teile des blauen Spektrums als Funkenspektren erster, zweiter und dritter Ordnung (etwa Ar^+, Ar^{++}, Ar^{+++}).

Eine ähnliche Deutung wurde für das blaue Spektrum des Argons schon früher von Stark und Kirschbaum[995]) und Friedersdorff[996]) gegeben. Diese hatten nämlich gefunden, daß der Dopplereffekt bei Ar-Kanalstrahlen an Linien des blauen Spektrums stärker ausgeprägt war als an denjenigen des roten Spektrums. Die Kanalstrahlteilchen, die „blaue" Linien emittierten, hatten demnach eine größere Geschwindigkeit, was Stark als Ergebnis einer höheren Ladung ansah.

Er teilte sogar die Linien in „zweiwertige“ und „dreiwertige“; jedoch stimmt die Einteilung nicht mit derjenigen von Bloch und Déjardin überein.

Das blaue Spektrum erscheint nach Déjardin[983, 987, 988]) bei folgenden Spannungen:

Tabelle 90.

Anregungsspannungen der blauen Spektren (in Volt).

	Ar			Kr		X	
	E_I	E_{II}	E_{III}	E_I	E_{II}	E_I	E_{II}
Bei kleiner Strom- und Gasdichte	34∓0,5	70∓2	>100	28,25∓0,5	59∓2	24,25∓0,5	51∓2
Bei höherer Strom- und Gasdichte	19	—	—	15,5	—	13,0	—
Differenz	15	—	—	12,75	—	11,25	—

Déjardin macht noch auf den Umstand aufmerksam, daß das Verhältnis: Erste Ionisierungsspannung: Anregungsspannung von E_I: Anregungsspannung von E_{II} beim Ar, Kr und X denselben Wert 1:2,2:4,6 hat. Außer den Messungen von Déjardin liegen noch folgende experimentellen Daten über die Anregungsspannungen der blauen Spektren vor:

Horton und Davies[984]) fanden, daß Linien des blauen Argonspektrums bei 34 Volt auftreten.

Shaver[985]) photographierte das Argonspektrum bei verschiedenen Anregungsspannungen und fand: bis 30 Volt nur rotes Spektrum, ab 31 Volt andeutungsweise auch „blaue“ Linien, bei 54 Volt blaues Spektrum voll ausgebildet, von da ab bis 240 Volt keine neuen Linien (nach Déjardin soll dagegen das Teilspektrum E_{II} bei 70 Volt und E_{III} oberhalb 100 Volt zuerst erscheinen).

Mohler[992a]) fand neuerdings photoelektrisch wirksame kritische Stufen im Argon bei 32,2∓0,2, bei 34,8∓0,5 und 39,6∓0,5 Volt. Man vgl. schließlich noch die Arbeiten von Seeliger[1068, 1069]) und Lowe und Rose[1074]) über die „Anregungsfunktion“ der einzelnen Linien des Ar-Spektrums.

Déjardin, Horton und Davies und Mohler deuten übereinstimmend die kritische Spannung bei 34 Volt als die „Doppelionisierungsspannung“ (Bildung von Ar^{++}). Demgegenüber findet Barton[989]) bei der Kanalstrahlanalyse der Elektronenstoßprodukte Ar^{++}-Ionen erst von 45 Volt an. Nach Dorgelo und Abbinck[947a]) ist eine doppelte Ionisation des Ar schon bei 34 Volt wenig glaubhaft. Wenn man das blaue Ar-Spektrum als Funkenspektrum auffassen will, so müssen die kritischen Spannungen bei 32,2 Volt (Mohler) und bei 34 Volt (Déjardin, Horton und Davies, Mohler) beide Anregungspannnungen sein (Bildung von Ar^+ und seine Anregung in einem Akt).

Als Beweise dafür, daß die blauen Spektren wenigstens zum Teil Funkenspektren sind, können die Differenzen in der letzten Horizontalreihe der Tabelle 90 angesehen werden. Die zweite Horizontalreihe entspricht nämlich der Anregung des blauen Spektrums unter Bedingungen, die eine Akkumulation der Stoßenergie (S. 233) begünstigen. Die Differenzen in der dritten Reihe stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit

den Ionisierungsspannungen der betreffenden Gase (S. 274 und 275) überein. Es liegt die Deutung nahe, daß die akkummulative Anregung des blauen Spektrums über die Ionisation als Zwischenstufe geht, daß also die blauen Spektren den Ionen angehören.

Einen zweiten Beweis liefern die Wellenlängenmessungen von Dorgelo und Abbinck[947a]) im extremen Ultraviolett. Wie besonders deutlich aus Fig. 37, S. 272, ersichtlich, muß der Grundterm des Ar^+ doppelt sein, mit einer Wellenzahldifferenz von 1423,20 cm^{-1}, entsprechend den beiden möglichen Formen des Ar^+-Ions (S. 260). Dorgelo und Abbinck[947a]) fanden im blauen Argonspektrum 3 Linienpaare mit einer Wellenzahldifferenz von etwa 1430; man könnte jedes Paar als Kombination eines und desselben Terms mit den beiden Grundtermen des Ar^+ deuten.

Demnach scheint es sicher zu sein, daß die blauen Spektren mindestens zum Teil Funkenspektren erster Ordnung sind, also der Abtrennung eines p-Elektrons und gleichzeitiger Anregung eines zweiten ebensolchen Elektrons entsprechen.

Die Deutung der Spektren E_{II} und E_{III} als Funkenspektren zweiter und dritter Ordnung und der entsprechenden kritischen Spannungen als „mehrfacher Ionisierungsspannungen" nach Déjardin[988]) bleibt dagegen noch rein hypothetisch. Es könnten ebensogut s-Elektronen bei höherer Spannung ins Spiel treten. Andererseits scheint aber auch die von Mohler gegebene Deutung der kritischen Spannung des Argons bei 39,6 $\mp$ 0,5 Volt als Ionisierungsspannung des 3s-Elektrons noch durch nichts bewiesen zu sein.

Spektrallinien des Ar, Kr, X und der Em.

1. **Wellenlängenmessungen im Ar-, Kr-, X- und Em-Spektrum.** Die ersten Angaben über die hellsten Spektrallinien des Ar, Kr und X sind schon in den grundlegenden Arbeiten von Rayleigh, Ramsay und Travers[4, 54, 60]) enthalten. Das Spektrum der Emanation wurde zuerst von Ramsay und Collie[68]) und Cameron und Ramsay[955]) beobachtet; jedoch gehörten die meisten der von ihnen angegebenen Linien nach Royds[957]) und Watson[959]) dem Xenon an.

Folgende Tabellen 91—94 geben eine Übersicht über die experimentellen Arbeiten, die sich mit der Ausmessung der Spektrallinien der schweren Edelgase beschäftigt haben.

Tabelle 91.

Wellenlängenmessungen im Argonspektrum.

Beobachter	Jahr	Spektrum	Meßbereich	Bemerkungen	
Crookes[5])	1895	Rot Blau	Sichtbar, Ultraviol. 3554–7646 Å 2246–6628 Å	80 Linien 119 „	erste vollst. Ausmess. des Spektrums
Kayser[936])	1895/6	Rot Blau	Sichtbar, Ultraviol. 2967–7724 Å 2762–6684 Å	158 „ 331 „	genauere Messung
Eder und Valenta[938, 939, 940])	1895/6	Rot Blau	Sichtbar, Ultraviol. 2476–6043 Å 2050–5578 Å	175 „ 622 „	genauere Messung

Tabelle 91 (Fortsetzung).

Beobachter	Jahr	Spektrum	Meßbereich	Bemerkungen
			Orange, Rot	
Runge und Paschen[941])	1898	Rot	5860—7952 Å	127 Linien } genauere Erforschung des roten Spektralbezirks
		Blau	6129—6682 Å	12 „
Runge[942])	1899	Rot	7207—8014 Å	15 „
Baly[890])	1904	Blau	4031—4538 Å	15 neue Linien; 16 früher angegebene Ar-Linien müssen gestrichen werden
			Rot, Ultrarot	
Paschen[776])	1908	Rot	7506—13720 Å	23 Linien } Erforschung bzw. interferometr. Ausmessung des roten Endes.
Meissner[897])	1916	„	6965— 8425 Å	16 „
			Ultraviol., Viol., Rot	
Stahl[944])	1911	Blau	3454—4301 Å	98 „ } neu gemessen
			6114—6684 Å	6 „
			Sichtbar, Ultrarot	
Meggers[946])	1921	Rot	3948—8521 Å	51 „ interferom. Präzisionsbest.
			Ultraviolett	
Lyman[943])	1911	Blau	1333—1886 Å	39 Linien dem blauen Ar-Spektrum zugeschrieben
Lyman[945])	1916	?	Extremes Ultrav.	Spektr. endet bei 800—900 Å
Saunders[946a, 947])	1926	Rot (Blau?)	„ „ 848—1067 Å	19 Linien, darunter die Resonanzlinien
			Extremes Ultrav.	
Hertz und Abbinck[954])	1926	Rot	λ=1048 und 1067 Å	2 Resonanzlinien des Ar
Dorgelo u. Abbinck[947a])	1926	„	790—1067 Å	23 Linien
		Blau	519— 932 Å	34 „
Meißner[965, 966])	1926	Rot	Ultrav., Sichtbar, Ultrarot 2942—9784 Å	Neuausmessung des gesamten roten Spektrums; Zusammenstellung von 880 Linien

Das rote Spektrum des Argons ist nach den Untersuchungen von Meißner[897, 965, 966]) im Sichtbaren, von Paschen[776]) im Ultrarot und von Dorgelo und Abbinck[947a]) im extremen Ultraviolett zwischen 700 und 13000 Å mit ziemlicher Vollständigkeit bekannt; die Zusammenstellungen von Meißner[965, 966]) enthalten in diesem Gebiet insgesamt etwa 880 Linien. Nach den Serientabellen (Tabelle 95) fehlen aber noch zahlreiche Linien im Ultrarot. Viele Linien sind von Meißner[897, 965, 966]) und besonders von Meggers[946]) interferometrisch genau ausgemessen worden, so daß sie als Wellenlängennormalen zweiter Ordnung dienen können.

Das blaue Spektrum des Argons ist demgegenüber noch nicht genügend vollständig ausgemessen; hier bilden immer noch die Messungen von Eder und Valenta[940]) aus dem Jahre 1895 die Hauptquelle unserer Kenntnisse; hinzugekommen sind die Messungen von Stahl[944]) und neuerdings diejenigen im extremen Ultraviolett von Dorgelo und Abbinck[947a]) (die von Lyman[943]) im mittleren Ultraviolett bestimmten Linien gehören nach Dorgelo und Abbinck kaum dem Argon an).

Tabelle 92.

Wellenlängenmessungen im Kryptonspektrum.

Beobachter	Jahr	Spektrum	Meßbereich	Bemerkungen
Runge[948])	1899	Rot Blau	Sichtbar, Ultraviolett 4274–7601 Å 3654–5201 Å	16 Linien 27 „
Liveing und Dewar[74])	1901	Rot (?)	Sichtbar, Ultraviolett 3460–7600 Å	182 Linien, hauptsächlich vom roten Spektrum
Baly[890])	1904	Rot Blau	Sichtbar, Ultraviolett 3502–6456 Å 2418–5871 Å	74 Linien 733 „
Buisson und Fabry[949])	1913	Rot	Gelb und Grün λ=5570,29 u. 5870,92	Interferom. Präzisionsbest. bez. auf die Cd.-Normale
Lewis[950])	1916	Blau (?)	Ultraviolett 2145–2416 Å	164 neue Linien in Ultraviolett
Merrill[951])	1919	Rot	Rot, Ultrarot 6576–8929 Å	37 Linien mit großem Gitter
Collie[952])	1920	Rot Blau	Orange, Rot 5994–7595 Å 5718–6768 Å	24 neue Linien } davon 16 35 „ „ } „gemeins."
Meggers[946])	1921	Rot	Sichtbar 4723–7601 Å	Interferom. Präzisionsbest. von 18 Linien
Pérard[953])	1923	Rot	5570 u. 5871 Å	Interferom. Präzisionsbest.
Hertz und Abbinck[954])	1926	Rot	Extremes Ultraviolett λ=1236 u. 1165 Å	2 Resonanzlinien des Kr.
Taylor[954a])	1926	Rot	id. 1000–1236 Å	7 Linien im extremen Ultraviolett
Otsuka[954c])	1926	Rot	Sichtbar 3665–8113 Å	39 Kryptonlinien, 10 zweifelhafte Linien

Tabelle 93.

Wellenlängenmessungen im Xenonspektrum.

Beobachter	Jahr	Spektrum	Meßbereich	Bemerkungen
Baly[890])	1904	Rot Blau	Sichtbar, Ultraviolett 2536–6199 Å 2415–6098 Å	92 Linien 1370 „
Merrill[951])	1919	Rot	Sichtbar, Ultrarot 6318–9162 Å 4500–4807 Å	52 Linien mit großem Gitter Einige Linien neu ausgemessen.
Collie[952])	1920	Rot Blau	Orange, Rot 6179–7121 Å 6036–7121 Å	35 neue Linien } darunter 22 44 „ „ } „gemeins."

Tabelle 93 (Fortsetzung).

Beobachter	Jahr	Spektrum	Meßbereich	Bemerkungen
Meggers[946])	1921	Rot	Blau 4500–4923 Å	Interferom. Präzisionsbest. von 12 Linien
Hertz und Abbinck[954])	1926	Rot	Extremes Ultraviolett λ=1296 u. 1470 Å	2 Resonanzlinien des X aufgefunden
Otsuka[954c])	1926	Rot	Sichtbar	6 X-Linien, 10 zweifelhafte Linien

Die Feinstruktur einer Reihe von Krypton- und Xenonlinien wurde von Gehrcke und Janicki[954b]) untersucht. Sie fanden nur bei 2 Xenonlinien 4734,30 und 4501,13 Å je einen Begleiter; vgl. auch Pérard[953a]).

Man kann sagen, daß die Spektren des Kryptons und Xenons noch ungenügend ausgemessen sind. Die Grundlage unserer Kenntnisse bilden bis jetzt die Messungen von Baly[890]) aus dem Jahre 1904. Eine Erweiterung nach der ultravioletten Seite sind die Messungen von Lewis[950]) sowie die Auffindung der Resonanzlinien im extremen Ultraviolett durch Hertz und Abbinck[954]) und Taylor[954a]). Durch die Präzisionsmessungen von Pérard[953]) und Meggers[946]) von dem U. S. Bureau of Standards sind einige Linien des roten Kr- und X-Spektrums als Wellenlängennormalen zweiter Ordnung festgelegt worden. Nach Buisson und Fabry[949]) sind die Kr- und X-Linien die schärfsten überhaupt bekannten Spektrallinien.

Im übrigen ist die Trennung der beiden Kr- und X-Spektren voneinander noch nicht restlos durchgeführt, indem manche Linien noch als dem roten und blauen Spektrum „gemeinsam" geführt werden; auch finden sich noch verdächtige Koinzidenzen zwischen den Krypton- und Xenonlinien (s. z. B. Otsuka[954c]); vgl. S. 130). Die Ursache liegt offenbar in der Schwierigkeit einer vollkommenen Trennung der beiden Gase voneinander, sowie in dem relativ geringen Unterschied zwischen den Anregungsbedingungen ihrer „roten" und „blauen" Spektren.

Tabelle 94.

Wellenlängenmessungen im Emanationsspektrum.

Beobachter	Jahr	Meßbereich	Bemerkungen
Rutherford und Royds[956])	1908	Sichtbar, Ultraviolett 3612–5084 Å	30 Linien (Prismen-Messung)
Royds[958])	1909	3005–5084 Å	38 Linien (Genauere Gittermessung)
Watson[959])	1909	3867–7057 Å	100 Linien (Prisma und Gitter)
Debierne[69])	1915	3626–7475 Å	31 Linien (teils photogr., teils visuell)
Nyswander, Lind und Moore[960])	1921	3982–7449 Å	40 Linien (Photogr. Prismenspektrum)

Zwischen den Linien von Ramsay und Collie[68]) und Cameron und Ramsay[955]) befinden sich nach Royds[957]) und Watson[959]) nur einige Em-Linien; die hellsten von Cameron und Ramsay angegebenen Linien sind aber, wie Royds[957]) gezeigt und Watson[959]) bestätigt hatte, in Wirklichkeit Xenonlinien. Ramsay und Rudorf[B]) (S. 283) wollen diese Tatsache durch eine Verwandlung von RaEm in X erklären (vgl. S. 184)!

Die stärksten Linien des Em-Spektrums (etwa 20) stimmen in den Messungen von Rutherford, Royds, Watson, Debierne und von Nyswander, Lind und Moore überein; dagegen sind die schwachen Linien stark verschieden angegeben. Auch die relative Intensität der unzweideutigen Em-Linien ist verschieden beobachtet worden, Debierne[69]) deutet dieses als ein Anzeichen für das Vorhandensein von zwei verschiedenen Em-Spektren („rot" und „blau"). Solche zwei Spektren sind nach Analogie mit den übrigen Edelgasen sicher vorhanden; jedoch konnten Royds[958]) und Watson[959]) keinen wesentlichen Unterschied im Em-Spektrum mit und ohne Leydener Flasche feststellen.

2. **Serienordnung des roten Argonspektrums.** Kayser[936]) fand im roten Argonspektrum drei Tripletts. Rydberg[961]) ordnete eine große Anzahl von Linien in 24 Quadrupletts, davon waren aber nur 7 vollständig. Paulsen[962]) dehnte dieselbe Gesetzmäßigkeit auf längerwellige Linien aus, wobei 36 neue Liniengruppen identifiziert wurden. Meißner[898]) und Meggers[946]) zeigten die genaue Gültigkeit des Gesetzes der konstanten Schwingungsdifferenzen bei ihren interferometrischen Wellenlängebestimmungen. Nissen[963]) versuchte als erster eine Serienordnung durchzuführen; doch benutzte er dabei vielfach die Linien des roten und blauen Spektrums durcheinander. Seine Folgerungen haben sich dementsprechend meist als irrig erwiesen, insbesondere das Gesetz, wonach die Anzahl der p-Termfolgen der Atomnummer gleich sein müßte (2 bei He, 10 bei Ne, 18 bei Ar). Vielmehr konnte Meißner[964, 965]) zeigen, daß das Argonspektrum genau nach dem Muster des Neonspektrums gebaut ist (also ebenfalls 4 s-, 10 p- und 12 d-Termfolgen enthält). Meißner gelang es zuerst[964]) eine Gruppe starker Linien im Rot als Kombination von 4 s-Termen mit 10 p-Termen zu deuten, und dann[965, 966]) fast das gesamte Argonspektrum in Serien aufzulösen. Von den etwa 880 Linien, die die Zusammenstellung von Meißner enthält, blieben nur etwa 165 meist schwächste Linien uneingeordnet.

Tabelle 95 enthält, in genauer Anlehnung an die Neon-Tabelle 84, die ersten drei Serienglieder des Argonserienspektrums (soweit diese bekannt sind). Die Termsymbole sind ebenfalls in möglichster Annäherung an die Paschensche Termbezeichnung beim Neon gewählt worden, so daß auch die „historischen" Symbole s_1', $\dot{s}_1''$ .... usw. wieder verwendet werden. Über eine Abweichung der Tabelle 95 von Tabelle 84 bei der Bezeichnung der Terme p_3, p_4 und p_5 s. S. 271.

Unabhängig von Meißner wurden auch von Saunders[947]) fast übereinstimmende Ansätze für die Ordnung des roten Argonsystems in Serien gemacht, jedoch nicht so weit ausgeführt.

Die Striche entsprechen den noch fehlenden (meist im Ultrarot zu suchenden) Seriengliedern. In Tabelle 95 fehlen nur 4 nach den Auswahlregeln zu erwartende Serien ($2p_1 - ms_1'$; $2p_1 - md_2$; $2p_3 - md_1'$ und $2p_3 - md_1''$); von den ersten 2 sind aber höhere Glieder bekannt, so daß die Zahl der noch nicht aufgefundenen „erlaubten" Serien nur 2 beträgt.

Tabelle 95.

Das rote Serienspektrum des Argons.

I. Ultraviolette Serien, die zum Grundzustand 1 p führen.

A. Zweite Nebenserien. $1p - ms$.

m =	2	3	4
$1p - m s_2$	1048,28	869,75	825,36
$1p - m s_4$	1066,75	879,97	834,98

B. Erste Nebenserien. $1p - md$.

m =	3	4	5
$1p - m s_1'$	866,84	826,34	807,65
$1p - m d_2$	876,10	834,42	816,27
$1p - m d_5$	894,31	842,79	820,12

II. Serien, die zu den angeregten Zuständen 2 s führen.

Hauptserien. $2s - mp$.

m =	2	3	4
$2s_2 - m p_1$	7503,868	4259,362	3649,83
$2s_2 - m p_2$	8265,524	4335,35	3674,05
$2s_2 - m p_3$	8408,213	4333,561	3670,64
$2s_2 - m p_4$	8521,442	4345,168	3675,22
$2s_2 - m p_5$	8578 (?)	4510,733	3834,68
$2s_2 - m p_6$	9224,50	4589,29	3864,26
$2s_2 - m p_7$	9354,04	4596,096	3866,28
$2s_2 - m p_8$	9784,46	4628,445	3876,07
$2s_2 - m p_{10}$	11590 (?)	4702,317	3894,65
$2s_3 - m p_2$	7724,210	4181,884	3563,26
$2s_3 - m p_4$	7948,176	4191,027	3564,27
$2s_3 - m p_7$	9667,94	4423,98	3743,76
$2s_3 - m p_{10}$	10640 (?)	4522,325	3770,38
$2s_4 - m p_1$	6677,282	3979,71	3442,58
$2s_4 - m p_2$	7272,935	4045,96	3464,08
$2s_4 - m p_3$	7383,978	4044,419	3461,07
$2s_4 - m p_4$	7471,18	4054,50	3465,15
$2s_4 - m p_5$	7514,650	4198,316	3606,51
$2s_4 - m p_6$	8006,157	4266,286	3632,64
$2s_4 - m p_7$	8103,692	4272,169	3634,44
$2s_4 - m p_8$	8424,650	4300,101	3643,09
$2s_4 - m p_{10}$	8657,90	4363,79	3659,50
$2s_5 - m p_2$	6965,432	3948,980	3392,81
$2s_5 - m p_3$	7067,218	3947,50	3389,85
$2s_5 - m p_4$	7147,042	–	3393,73
$2s_5 - m p_6$	7635,107	4158,591	3554,30
$2s_5 - m p_7$	7723,759	4164,180	3555,97
$2s_5 - m p_8$	8014,786	4190,714	3564,27
$2s_5 - m p_9$	8115,310	4200,678	3567,64
$2s_5 - m p_{10}$	9122,58	4251,184	

III. Serien, die zu den angeregten Zuständen 2 p führen.

A. Zweite Nebenserien. $2p - ms$.

m =	3	4	5
$2p_1 - m s_2$	–	8037,22	6594,66
$2p_1 - m s_4$	–	–	7267,20
$2p_2 - m s_2$	–	7316,00	6101,16
$2p_2 - m s_3$	–	7350,78	6104,60
$2p_2 - m s_4$	–	–	6672,42
$2p_2 - m s_5$	–	8203,42	6689,91
$2p_3 - m s_2$	–	7206,986	6025,14
$2p_3 - m s_4$	–	–	6581,60
$2p_3 - m s_5$	–	8066,57	6598,66
$2p_4 - m s_2$	–	7125,80	5968,31
$2p_4 - m s_3$	–	7158,83	5971,59
$2p_4 - m s_4$	–	7916,47	6513,84
$2p_4 - m s_5$	–	7965,00	6530,52
$2p_5 - m s_2$	–	7086,70	5940,86
$2p_5 - m s_4$	–	7868,19	6481,15
$2p_6 - m s_2$	–	6698,85	5665,82
$2p_6 - m s_4$	–	7392,97	6155,23
$2p_6 - m s_5$	–	7435,33	6170,183
$2p_7 - m s_2$	–	6632,04	5617,97
$2p_7 - m s_3$	–	6660,64	5620,89
$2p_7 - m s_4$	–	7311,71	6098,807
$2p_7 - m s_5$	–	7353,316	6113,47
$2p_8 - m s_2$	–	6431,57	5473,44
$2p_8 - m s_4$	–	7068,73	5928,818
$2p_8 - m s_5$	–	7107,496	5942,668
$2p_9 - m s_5$	–	7030,250	5888,591
$2p_{10} - m s_2$	–	5860,312	5054,18
$2p_{10} - m s_3$	–	5882,625	5056,53
$2p_{10} - m s_4$	–	6384,719	5439,97
$2p_{10} - m s_5$	–	6416,307	5451,657

B. Erste Nebenserien. $2p - md$.

m =	3	4	5
$2p_1 - m s_1'$	–	–	–
$2p_1 - m d_2$	–	–	–
$2p_1 - m d_5$	–	–	7567,85
$2p_2 - m s_1'$	–	–	6128,71
$2p_2 - m s_1''$	–	7618,34	6296,876
$2p_2 - m s_1''''$	–	7628,88	6244,74
$2p_2 - m d_1''$	–	–	–
$2p_2 - m d_2$	–	8094,08	6656,88
$2p_2 - m d_3$	–	8761,68	6851,86
$2p_2 - m d_5$	–	–	6925,00
$2p_2 - m d_6$	–	–	6992,17

Tabelle 95 (Fortsetzung).

Das Serienspektrum des Argons.

B. Erste Nebenserien. $2p - md$.			
m =	3	4	5
$2p_3 - ms_1'$	–	7285,44	–
$2p_3 - ms_1''$	–	7500,70	6215,945
$2p_3 - ms_1'''$	–	7425,24	6145,43
$2p_3 - ms_1''''$	–	7510,42	6165,11
$2p_3 - md_1'$	–	–	–
$2p_3 - md_1''$	–	–	–
$2p_3 - md_2$	–	7960,76	6566,52
$2p_3 - md_3$	–	8605,84	6756,10
$2p_3 - md_4$	–	8384,73	6722,90
$2p_3 - md_5$	–	8799,20	6827,24
$2p_4 - ms_1'$	–	7202,55	5994,66
$2p_4 - ms_1''$	–	7412,31	6155,23
$2p_4 - ms_1''''$	–	7422,26	6105,639
$2p_4 - md_1''$	–	8119,13	6598,66
$2p_4 - md_2$	–	7861,92	6499,10
$2p_4 - md_3$	–	8490,30	6684,73
$2p_4 - md_5$	–	8678,61	6754,30
$2p_4 - md_6$	–	–	6818,26
$2p_5 - ms_1'$	–	7162,57	–
$2p_5 - md_2$	–	7814,35	6466,56
$2p_5 - md_5$	–	8620,43	6719,20
$2p_6 - ms_1'$	–	6766,56	5689,64
$2p_6 - ms_1''$	–	6951,46	5834,265
$2p_6 - ms_1'''$	–	6887,10	5772,116
$2p_6 - ms_1''''$	–	6960,23	5789,48
$2p_6 - md_1'$	–	–	6212,507
$2p_6 - md_1''$	–	7569,48	6230,91
$2p_6 - md_2$	–	7345,34	6142,05
$2p_6 - md_3$	–	7891,10	6307,662
$2p_6 - md_4$	–	7704,83	6278,64
$2p_6 - md_5$	–	8053,33	6369,577
$2p_7 - ms_1'$	–	6698,45	5641,34
$2p_7 - ms_1''$	–	6879,59	5783,52

B. Erste Nebenserien. $2p - md$.			
m =	3	4	5
$2p_7 - ms_1''''$	–	6888,17	5739,523
$2p_7 - md_1''$	–	7484,24	6173,100
$2p_7 - md_2$	–	7265,23	6085,86
$2p_7 - md_3$	–	7798,52	6248,40
$2p_7 - md_5$	–	7957,01	6309,14
$2p_7 - md_6$	–	8046,08	6364,89
$2p_8 - ms_1'$	–	6493,97	–
$2p_8 - ms_1''$	–	6660,64	5630,44
$2p_8 - ms_1'''$	–	6604,853	5572,546
$2p_8 - ms_1''''$	–	6672,10	5588,69
$2p_8 - md_1'$	–	–	5981,90
$2p_8 - md_1''$	–	7229,93	5999,00
$2p_8 - md_2$	–	7025,23	5916,58
$2p_8 - md_3$	–	–	–
$2p_8 - md_4$	–	7353,316	6043,224
$2p_8 - md_5$	–	7670,05	6127,38
$2p_9 - ms_1''$	–	6596,10	5581,83
$2p_9 - ms_1'''$	–	6538,115	5524,93
$2p_9 - ms_1''''$	–	6604,02	5540,90
$2p_9 - md_1'$	–	–	5927,13
$2p_9 - md_1''$	–	7150,01	5943,89
$2p_9 - md_3$	–	7436,25	6013,68
$2p_9 - md_4$	–	7270,66	5987,289
$2p_9 - md_4'$	13719,9	7372,119	6032,127
$2p_{10} - ms_1'$	–	5912,088	5073,08
$2p_{10} - ms_1''$	–	6052,726	5187,753
$2p_{10} - ms_1''''$	–	6059,377	–
$2p_{10} - md_1''$	–	6515,94	5499,00
$2p_{10} - md_2$		6349,20	5429,69
$2p_{10} - md_3$	–	6752,831	5558,709
$2p_{10} - md_5$	–	6871,290	5606,738
$2p_{10} - md_6$	–	6937,666	5650,708

Außer den in Tabelle 95 vereinigten Serien fand Meißner noch drei weitere mit der Grenze 2s. Ihre Deutung bleibt noch unbestimmt, vielleicht sind es „verbotene" Serien, etwa 2s—mb, wie Meißner vermutet; sie werden von ihm vorläufig mit 2s—mX, —mY, —mZ bezeichnet; einige ähnliche Linien finden sich auch im Neonspektrum.

3. **Ansätze zur Ordnung der übrigen Spektren der schweren Edelgase.** In dem blauen Ar-Spektrum, sowie in den Spektren des Kr und X, sind bis jetzt nur Linienpaare, -tripletts und -quadrupletts bekannt (die größte Anzahl im roten X-Spektrum nach Sommer[970]). Das Material findet sich in folgenden Arbeiten:

Argon blau: Paulson[967]; Hicks[967a])
Krypton rot: Paulson[968]; Merrill[951]; Meggers[946]; Taylor[954a])
„ blau (?): Lewis[950])
Xenon rot: Paulson[969]; Sommer[970])
„ blau: Hicks[971]).

Es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß die Ordnung der roten Spektren des Kr, X und der Em genau nach dem Vorbild der roten Spektren des Ne und Ar sich durchführen lassen wird.

4. **Das Spektrum der schweren Edelgase im elektrischen Feld.** Böttcher und Tuczek[972]) und Steubing[973]) konnten keinen Einfluß elektrischer Felder auf das Argonspektrum entdecken. In den Tabellen von Saunders[947]) finden sich einige Linien, die er als „verbotene" Kombinationen 1p—mp deutet. Nach Dorgelo und Abbinck[947 a]) ist aber diese Deutung irrtümlich; vielmehr gehören diese Linien dem blauen Spektrum an.

5. **Das Spektrum der schweren Edelgase im magnetischen Feld. Ar:** Michelson[974]) fand, daß die rote Linie 6966 ein Triplett gibt. Berndt[314]) konnte infolge Lichtschwäche und Diffuswerden der Linien im Magnetfelde keine Aufspaltungen feststellen, Lohmann[911 a]) aus eben demselben Grunde nur das Ergebnis von Michelson bestätigen. Dufour[975]) untersuchte die Aufspaltung an 13 Linien des roten Spektrums; sie geben Tripletts und Quadrupletts; auch er betont die Schwäche der Linien im Magnetfeld. Lüttig[976]) konnte aus diesem Grunde an 5 Linien des roten Ar-Spektrums nur qualitativ die Triplettaufspaltung nachweisen. Er untersuchte auch eine Reihe von Linien des blauen Spektrums, davon 5 quantitativ; auch diese gaben nur Tripletts.

Kr: Lohmann[911 a]) untersuchte die Aufspaltung der beiden stärksten Linien des roten Kr-Spektrums (5871 und 5570 Å), beide Linien zerfallen in ein Triplett.

Das Termsystem des ersten Argonspektrums.

1. **Die Argonterme.** Da das rote Argonspektrum vollständig in Serien geordnet ist, kann man nach S. 195 das Termsystem für alle Zustände des Argonatoms zwischen dem Normalzustand und dem Zustande der völligen Abtrennung eines der äußern p-Elektronen aufstellen. Folgende Tabelle 96 enthält die von Meißner[965, 966]) berechneten Termwerte:

Tabelle 96.

Das Termsystem des Argons.

m	n	s-Terme (l=0)				p-Terme (l = 1)		
		s_2	s_3	s_4	s_5	p_1	p_2	p_3
		j = 1	j = 0	j = 1	j = 2	j = 0	j = 1	j = 2
1	3							
2	4	31711,62	32557,79	33360,86	33967,70	18388,83	19615,04	19821,76
3	5	12228,2	—	13463,6	13700	8240,51	8651,83	8642,38
4	6	5950,13	6014,82	7351,29	7428,39	4320,86	4501,81	4476,24
5	7	3229,21	3238,44	4632,09	4671,41	2361,52	2460,37	2452,93
6	8	1758,19	1776,73	3229,21	3208,24	1279,98	1334,11	1319,48
7	9	899,88	908,49	2328,75	2339,84	587,23	—	—
8	10	—	—	1779,56	1781,51	—	—	—
∞	∞	−1423,20	−1423,20	0	0	−1423,20	−1423,20	−1423,20

Tabelle 96 (Fortsetzung).

m	n	p-Terme (l=1)						
		p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}
		j=1	j=0	j=2	j=1	j=2	j=3	j=1
1	3		127109					
2	4	19979,75	20057,17	20873,91	21024,20	21494,16	21648,70	23009,40
3	5	8703,94	9548,47	9927,84	9960,10	10112,12	10168,70	10457,44
4	6	4510,00	5641,13	5840,46	5854,19	5919,48	5944,94	6042,62
5	7	2467,81	3726,30	3849,73	3856,43	3890,65	3905,65	3939,18
6	8	1327,71	2672,00	2730,41	2735,10	2754,70	2762,38	2799,83
7	9	–	1988,61	2036,53	2038,79	2051,60	2057,31	2071,83
8	10	–	1549,49	1577,61	1579,91	1586,42	1591,58	1605,86
∞	∞	–1423,20	0	0	0	0	0	0

m	n	d-Terme (l = 2)					
		s_1'	s_1''	s_1'''	s_1''''	d_1'	d_1''
		j=1	j=2	j=3	j=2	j=3	j=2
3	3	11742,3	–	–	–	–	–
4	4	6099,53	6492,43	6357,99	6510,60	–	7666,55
5	5	3302,90	3738,53	3554,04	3605,97	4781,81	4829,28
6	6	1828,46	2044,93	1961,50	1998,09	3279,03	3284,65
7	7	–	1204,86	1021,97	1058,32	2397,35	2419,50
8	8	–	–	–	–	1817,83	1820,18
9	9	–	–	–	–	1430,78	1440,00
∞	∞	–1423,20	–1423,20	–1423,20	–1423,20	0	0

m	n	d-Terme (l = 2)					
		d_2	d_3	d_4	d_4'	d_5	d_6
		j=1	j=2	j=3	j=4	j=1	j=0
3	3	12961,6	–	–	14362,0	15285,8	–
4	4	7263,70	8204,85	7898,59	8087,81	8460,07	8599,40
5	5	4597,22	5024,56	4951,29	5075,38	5178,63	5317,39
6	6	3175,53	–	3337,54	3458,28	3643,51	3602,55
7	7	2323,11	2507,57	2461,97	2501,59	2556,59	2584,77
8	8	1779,56	–	1842,03	1891,62	1975,62	1948,52
9	9	–	1473,54	1459,46	1479,81	1498,39	1516,41
∞	∞	0	0	0	0	0	0

Die durch Striche angedeuteten Terme konnten noch nicht experimentell bestimmt werden.

2. **Formelmäßige Darstellung der Argonterme.** Nach Meißner[966]) macht die Darstellung der Argontermfolgen durch Formeln vom Rydbergschen bzw. Ritzschen Typus in vielen Fällen Schwierigkeiten; es sei diesbezüglich auf das Original verwiesen. Wie aus Tabelle 96 ersichtlich, zerfallen die Terme des roten Argonspektrums in zwei Gruppen; die einen streben für $m = \infty$ dem Wert 0, die andern dem Werte —1423,20 zu. Die Erklärung ist genau dieselbe, wie beim Neon (S. 248): das Argonatom kann als Ion in zwei Zuständen existieren, mit der Gesamtmomentquantenzahl

$j_r = 1/2$ und $j_r = 3/2$. Ein solches Verhalten wurde von Grotrian[920, 997]) auf Grund der Bohrschen Theorie des periodischen Systems vorausgesagt. Die äußerste Elektronengruppe des Argons bleibt in ihrer Anordnung in den schweren Atomen als M-Schale — genauer, als die Gruppen M_I, M_{II} und M_{III} der M-Schale — erhalten; die Differenz der beiden Ionisierungsspannungen der 3p-Elektronen wird in den schweren Atomen als Termdifferenz $M_{II}—M_{III}$ gemessen. Für die Abhängigkeit dieser Differenz von der Atomnummer gilt eine von Sommerfeld angegebene Formel. Eine Extrapolation dieser Differenz auf $Z = 18$ (Argon) führt nach Meißner[965]) zu einem bedeutend kleinerem Wert als die wahre Differenz der Termgrenzwerte im roten Argonspektrum (1423,20 cm^{-1}). Grotrian[998a]) erklärt dies dadurch, daß die M-Schale in den schweren Atomen außer den Gruppen M_I, M_{II} und M_{III} auch die später (in der Eisenreihe) ausgebauten Gruppen M_V und M_{IV} (also außer 3p auch 3d-Elektronen) enthält; dadurch werden die energetischen Verhältnisse in der M-Schale verändert. Beim Neon lieferte eine analoge Extrapolation (S. 249) einen richtigen Wert, da die L-Schale schon im Neonatom voll ausgebaut ist und später keine Veränderung mehr erleidet.

3. **Zuordnung der Quantenzahlen n, l, j.** Die Terme sind zunächst durch die „Laufzahl" m charakterisiert. Da der Grundterm ein p-Term ist, beginnt man in den p-Termfolgen mit $m = 1$, in den s-Termfolgen mit $m = 2$ (in vielen Abhandlungen auch hier mit $m = 1$), bei den d-Termfolgen, ihrer Größe entsprechend (S. 291) mit $m = 3$. Die wahren Quantenzahlen n müssen folgendermaßen zugeteilt werden: die äußern Elektronen des Argonatoms gehören zur dreiquantigen Schale, es ist also für den Grundterm $n = 3$ zu setzen, die p-Termfolgen fangen mit $n = 3$ an. Der tiefste s-Term ist vierquantig, d. h. die s-Termfolgen müssen mit $n = 4$ beginnen; denn die dreiquantigen s-Bahnen sind mit den Atomelektronen 3s (Tabelle 74) besetzt. Die d-Bahnen fangen immer (S. 203) erst mit $n = 3$ an, auch ist keine von ihnen im Argonatom „besetzt". Es ist also $n = m + 2$ für die s- und p-Termfolgen und $n = m$ für die d-Termfolgen zu setzen (vgl. Fig. 37).

Die Zuordnung der l- und j-Werte geschieht in genau derselben Weise wie beim Neon, auf Grund der Auswahlregeln. In der folgenden Tabelle 97 sind die Quantenzahlen der einzelnen Termfolgen nochmals zusammengestellt.

Tabelle 97.

Die Quantenzahlen der Argontermfolgen.

j	s-Terme, $l = 0$	p-Terme, $l = 1$	d-Terme, $l = 2$
0	s_3	p_1, p_5	d_6
1	s_2, s_4	p_2, p_4, p_7, p_{10}	s_1', d_2, d_5
2	s_5	p_3, p_6, p_8	s_1'', s_1'''', d_1'', d_3
3		p_9	d_1', d_4, s_1'''
4			d_4'

Ein Vergleich mit der analogen Tabelle 86 beim Neon zeigt, daß in der Meißnerschen Bezeichnung der Argonterme die Termfolge p_5, p_3 und p_4 den Paschenschen Neontermfolgen p_3, p_4, p_5 (in dieser Reihenfolge) entsprechen; im übrigen fallen die Bezeichnungen zusammen. Da die Indices in der Reihe der p-Termfolgen von Meißner entsprechend der

Reihenfolge der Absolutwerte der tiefsten Terme gewählt worden sind, so bedeutet diese Diskrepanz nur, daß die relative Lage der zu einem l und j gehörigen Terme beim Neon und Argon verschieden sein kann, d. h. die relative Termgröße hängt nicht nur von l und j, sondern auch von der Kernladung Z (und der Hauptquantenzahl n) ab, wie bereits vielfach erwähnt. (Dies ist dieselbe Ursache, die auch den nachträglichen Ausbau der „vernachlässigten" Elektronenschalen im periodischen System bedingt; die vorher „weniger vorteilhaften" Bahnen werden mit zunehmender Kernladung „vorteilhafter".)

4. **Modellmäßige Deutung des Argon-Termsystems.** Auch diese erfolgt genau wie beim Neon (S. 250 ff.), da die Abzählung der möglichen Kombinationen der Vektoren s und l und der daraus entstandenen Gesamtimpulsmomente j von der Hauptquantenzahl n unabhängig ist. Es ergibt sich für die Deutung der s- und p-Terme die Tabelle 98, die der Tabelle 87 beim Neon analog ist (s. Hund[928a]).

Tabelle 98.

Modellmäßige Deutung der Argonterme.

Meißners Term	s_2	s_3	s_4	s_5	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}
Theoretischer Term	$^1P_1$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3D_1$	$^3D_2$	$^1S_0$	$^3P_2$	$^1P_1$	$^1D_2$	$^3D_3$	$^3S_1$

Die Zuordnung ist in einigen Einzelheiten noch nicht sicher (Hund[928a], S. 198 f.). Die Einteilung in ein Triplett- und ein Singulett-System gilt wieder, wie beim Neon, nur für die tiefen Terme, während bei einem hochangeregten „selbständig gewordenen" Leuchtelektron die Einteilung der Termfolgen nach den beiden Grenzwerten 0 und — 1423,20 dem Termsystem das Gepräge aufdrückt (vgl. S. 254).

Fig. 37. Argontermsystem.

5. **Graphische Darstellung des Argontermsystems.** In Fig. 37 wird eine verhältnismäßig vereinfachte graphische Darstellung des Argontermsystems, wie sie zur Orientierung und zur Nachprüfung nach der Elektronenstoßmethode genügt, gegeben. Es sind nur Terme mit $n = 3$ bis 6 berücksichtigt; von den 12 d-Termfolgen nur diejenigen 4 Termfolgen aufgetragen, deren tiefste Terme bekannt sind (s. Tabelle 96). Man erkennt oben die beiden um 1423,30 cm^{-1} (0,17 Volt) verschiedenen Termgrenzen. Die Terme mit gleichem n sind wieder zu einem Linienzug verbunden. Man sieht, daß die „wasserstoffähnlichen", nach der Bohrschen Vorstellung ganz außer-

halb des Rumpfes verlaufende d-Bahnen bei gleichen n viel kleinere Energie besitzen als die entsprechenden exzentrischen p- und s-Bahnen, die in den Atomrumpf „eintauchen". Für die d-Bahnen ist die Kernladung so vollständig „abgeschirmt", daß die d-Terme fast genau gleich den Wasserstofftermen für gleiches n werden. Daher fällt bei den d-Termen die „Laufzahl" m, die nach S. 291 so gewählt wird, daß die Rydberg-Korrektion in Formel (10), S. 198, möglichst klein wird, mit der Quantenzahl n zusammen. Für die p- und s-Bahnen ist die so gewählte Laufzahl m viel kleiner als die wahre Quantenzahl n, auf diesen Bahnen befinden sich die Elektronen im Mittel nicht unter dem Einfluß einer einfachen Elementarladung + e, wie im H-Atom, sondern in einem viel stärkeren Felde.

Prüfung des Argontermsystems durch Absorptionsmessungen.

Genau wie He und Ne darf auch das Argon nach dem Termschema im unangeregten Zustand nur die extrem-ultravioletten Linien der Serien 1p — ms und 1p — md absorbieren. Dementsprechend ist Argon bis weit ins Ultraviolette vollkommen durchsichtig. Cuthbertson[795c]) untersuchte die Auslöschung der Linien des Vakuum-Kohlebogens in einer Argonschicht, und fand, daß die Absorption bei der C-Linie 858 Å einsetzt; nach Tab. 95 müßten aber die ersten Absorptionslinien schon bei 1060 Å liegen; der Befund Cuthbertsons ist wohl damit zu erklären, daß seine Lichtquelle kein kontinuierliches Licht gab, sondern nur einzelne Linien; darum konnte nur das Gebiet kontinuierlicher Absorption mit Sicherheit nachgewiesen werden, das sich an die Grenze der Absorptionsserie anschließt, nicht aber die einzelnen Absorptionslinien.

Angeregtes Argon vermag, ebenso wie Helium und Neon (S. 229 und 256), auch viele im Sichtbaren gelegenen Linien zu absorbieren. Folgende Tabelle 99 zeigt den Betrag der Absorption der verschiedenen Linien der Hauptserien des Argons in einer zweiten stromdurchflossenen Argonröhre nach Meißner[977]).

Tabelle 99.

Absorption im angeregten Argon.

Ausgangsniveau s_2 $j = 1$	Ausgangsniveau s_3 $j = 0$	Ausgangsniveau s_4 $j = 1$	Ausgangsniveau s_5 $j = 2$
8521 Å 18 Proz.	7948 Å 65 Proz.	9657 Å 20 Proz.	9123 Å 72 Proz.
8264 „ 16 „	7724 „ 67 „	8428 „ 51 „	8115 „ 78 „
7504 „ 15 „		8104 „ 49 „	8014 „ 49 „
		8006 „ 29 „	7635 „ 65 „
		7514 „ 30 „	7067 „ 65 „
		7383 „ 30 „	6965 „ 60 „

Man sieht aus Tabelle 99, daß die von s_3 und s_5 ausgehenden Linien besonders stark absorbiert werden; diese Zustände sind also „metastabil". Diese Metastabilität ist, genau wie beim Neon (S. 257), durch die Auswahlregel der j (S. 199) und die Zusatzregel dazu (S. 250) bedingt, die den spektralen Übergang von diesen Termen zum Grundterm mit $j = 0$ verbieten. Die relativ immer noch starke Absorption der von s_4 ausgehenden

Linien erklärt Dorgelo[916a]) nach S. 257 damit, daß die Linien $1p-ms_4$ Kombinationen eines Singulett- mit einem Tripletterm sind, die, wenn auch nicht direkt verboten, so doch relativ wenig wahrscheinlich sind. Über die Berechnung der Lebensdauer des angeregten metastabilen Argons und ihre Abhängigkeit von den Verunreinigungen des Gases (vgl. S. 230) s. bei Dorgelo und Washington[795a]).

Über die anomale Dispersion im angeregten Argon berichten Ladenburg, Kopfermann und Carst[1176]).

Prüfung des Argontermsystems nach der Elektronenstoßmethode.

Wenn man den Term $1p = 127\,109\,\text{cm}^{-1}$ für den Grundterm des Argons hält, so kann man, genau wie S. 214, 230 und 257, das Termsystem durch ein Energieniveausystem ersetzen, das vom Normalzustand als Nullpunkt ausgeht, und dieses nach der Elektronenstoßmethode prüfen. In Fig. 37 ist zu diesem Zweck links die Energieskala in Volt von unten nach oben aufgetragen ($1\,\text{Volt} = 8110\,\text{cm}^{-1}$).

1. **Ionisierungsspannung.** Franck und Hertz[828]), Mc Lennan[978]) und Holst und Koopmans[979]) fanden im Argon die erste kritische Spannung bei 12 Volt, Horton und Davies[980]) bei 11,5 Volt. Diese, zuerst für die Ionisierungsspannung gehaltene kritische Stufe kann nach Fig. 37 keinesfalls der Ionisation entsprechen. Horton und Davies[980, 984]) fanden denn auch, daß Ionisation im Argon erst bei einer höheren Spannung, nämlich bei etwa 15 Volt, einsetzt. Folgende genauere Werte wurden für diese Ionisierungsspannung angegeben:

Horton und Davies[980])	15,1 Volt
Found[981])	15,6 „
Déjardin[982])	15 „
Déjardin[987])	15,2 „
Hertz und Kloppers[990])	15,4 „

Nach Fig. 37 müßte Argon zwei Ionisierungsspannungen bei 15,7 und 15,85 Volt besitzen, entsprechend den beiden Ionenformen $j_r = 1/2$ und $j_r = 3/2$. Diese „Feinstruktur" der Ionisierungsspannung ist experimentell noch nicht bestätigt worden.

Barton[989]) untersuchte die Elektronenstoßprodukte im Argon nach der Kanalstrahlmethode und fand Ar^+-Ionen von 17 Volt ab.

2. **Anregungsspannungen.** Die oben erwähnte erste kritische Spannung bei 11,5—12 Volt[828, 978, 979, 980]) muß nach Fig. 37 der Erzeugung des 2s-Zustandes ($n = 4$) entsprechen. Im Einklang damit steht, daß nach Horton und Davies[984]) und Déjardin[982]) bei dieser Spannung keine sichtbare Strahlung angeregt wird; denn die von 2s ausgehenden Emissionslinien liegen im extremen Ultraviolett. Nach Déjardin[986]) wird aber bei 11,3 Volt eine unsichtbare Strahlung emittiert, die z. B. die Hg-Atome in einem Ar/Hg-Gemisch zu ionisieren vermag. Sichtbare Strahlung bekamen im Argon Horton und Davies[984]) von 15,1 Volt ab, Déjardin[982]) erst bei 16,2 Volt (also nach der Ionisation!). Diese Angaben können nicht stimmen (vgl. S. 232). Hertz und Kloppers[990]) fanden nach ihrer empfindlichen Methode im Argon drei Anregungsspannungen:

$$V_A = 11{,}5; \qquad V_A = 13{,}0 \quad \text{und} \quad V_A = 13{,}9\ \text{Volt}.$$

Diese drei Werte entsprechen nach Fig. 37 sehr gut den Termgruppen 2s (n = 4), 2p (n = 4) und 3d (n = 3). Minkowski und Sponer[1046]) und Sponer[1047]) fanden im Krypton nach der Methode der anomalen Weglänge (S. 318) vier kritische Spannungen, deren relative Lage den Ergebnissen von Hertz und Kloppers[990]) gut entsprach; wenn man die erste gleich 11,55 Volt setzt, so liegen die folgenden bei 13,0, 14,0 und 15 Volt.

3. **Akkumulation der Stoßenergie; Niedervoltbogen.** Die erste Anregungsspannung des Argons liegt bei 11,5 Volt; dieses müßte also die minimale Spannung für akkumulative Erscheinungen (S. 233) sein. Tatsächlich beobachteten Horton und Davies[984]), daß die sichtbaren Linien des roten Argonspektrums, deren Anregungsenergie nach Fig. 37 zwischen 13,0 und 15,4 Volt liegt, noch bis 11 Volt Spannung erhalten werden können. Shaver[985]) konnte ebenfalls einen sichtbaren Lichtbogen im Argon bis 10 Volt hinunter erhalten. Déjardin[987]) beobachtete akkumulative Ionisation des Argons bei 11,5 Volt.

Die Erscheinung, daß man im Argon außer dem „normalen niedervoltigen Bogen", der wegen akkumulativer Ionisation ab 11,5 Volt brennen muß, auch einen „abnorm niedervoltigen Bogen" (vgl. S. 235) erhalten kann, der bei noch tieferen Spannungen (z. B. 3,5 Volt) bestehen bleibt, ist von Holst und Oosterhuis[935]), Bär[859]) und Eckart und Compton[993]) untersucht worden. Nach letzteren Forschern beruht diese Erscheinung (falls keine Schwingungen vorhanden sind), auf einem anomalen Verlauf des Spannungsabfalls im Bogen (Auftreten eines Spannungsminimums in der Mitte zwischen den Elektroden, vgl. S. 235).

Über die akkumulative Anregung des blauen Spektrums s. S. 261.

Die Termsysteme von Kr, X und der Em.

Da die „roten" Spektren des Kr und X noch nicht in Serien geordnet sind, bilden Elektronenstoßversuche die vorläufig einzige Grundlage zur Aufstellung ihrer Termsysteme. Eine Deutung der einzelnen kritischen Spannungen wird aber durch die Analogie erleichtert, die man in qualitativer Hinsicht zwischen dem Bau des Kr- und X-Spektrums und demjenigen der bekannten Spektren des Ne und Ar auf Grund der allgemeinen Theorie der Spektren nach S. 201 ff. zu erwarten hat.

1. **Ionisierungsspannungen.** Déjardin[987]) fand

Kr: $V_J = 12{,}7$ Volt **X:** $V_J = 10{,}9$ Volt

Aus den Versuchen von Sponer[1047]) (s. oben) folgt indirekt $V_J =$ etwa 12—13 Volt (Kr) und $V_J =$ 11—12 Volt (X). Genaue Bestimmungen von Hertz und Kloppers[990]) ergaben

Kr: $V_J = 13{,}3$ Volt **X:** $V_J = 11{,}5$ Volt.

Für die Emanation extrapolierte Turner[991]) aus den Ionisierungsspannungen der übrigen Edelgase den Wert $V_J = 27{,}5$ Volt. Die Grundlage der Extrapolation (Hauptquantenzahlen der äußeren Elektronen 2 bei Ne, 3 bei Ar, 5 bei Kr, 7 bei X und 10 bei Em) ist ebensowenig wahrscheinlich, wie das Ergebnis (die Em sollte schwerer ionisierbar sein als He!) Vielmehr läßt sich aus dem annähernd linear abnehmenden Verlauf

der Ionisierungsspannungen in der Reihe der Edelgase (besonders beim Ar, Kr und X) für die Em eine Ionisierungsspannung

$$V_J = 9{,}5 - 10 \text{ Volt}$$

ableiten, wie dieses schon Glockler[992]) und Struwe[992 b, c]) bemerkt haben. Glockler berechnete V_J für die Emanation auch auf Grund der von Eve aufgestellten Beziehung: Ionisierungsspannungen in einer Gruppe des periodischen Systems umgekehrt proportional den Atomradien — und fand mit $\sigma_{Em} = 5{,}6$ Å (vgl. Tabelle 151, S. 370) V_J = etwa 10 Volt.

Einen Anspruch auf höhere Genauigkeit werden solche Extrapolationen erst dann beanspruchen können, wenn die allgemeine Gültigkeit der zahlreichen linearen Beziehungen, die im periodischen System innerhalb einer Vertikalreihe in der 3., 4. und 5. Periode gelten, auch für die 6. Periode erwiesen sein wird. Infolge des Ausbaus der inneren 4b-Gruppe ($n = 4$, $l = 3$) in der Gruppe der seltenen Erde können evtl. auch in den Eigenschaften der äußersten Elektronenschale Abweichungen auftreten. Eine Prüfung solcher Linearbeziehungen an Elementen und Verbindungen der 6. Periode ist leider bis jetzt nur in seltenen Fällen möglich gewesen.

2. **Anregungsspannungen.** Sponer[1047]) vermutete beim Krypton Anregungsspannungen bei 8,2 und 9,3 Volt. Hertz und Kloppers[990]) fanden folgende Werte:

Kr 1) $V_A = 9{,}9$ 2) $V_A = 10{,}5$ 3) $V_A = 11{,}5$ und 4) $V_A = 12{,}1$ Volt
X 1) $V_A = 8{,}3$ 2) $V_A = 9{,}9$ und 3) $V_A = 11{,}0$ Volt.

In Fig. 38 wird der Versuch gemacht, auf Grund dieser Ergebnisse wenigstens das „Skelett" des Termsystems des Kr- und X-Atoms zu konstruieren, in Analogie zu den Fig. 34 (Neon) und 37 (Argon). Die tiefste Anregungsspannung muß, wie beim Ne und Ar, einem 2s-Term ($n = 5$ beim Kr, $n = 6$ beim X) entsprechen. Da die beiden mit dem Grundterm 1p kombinierenden Terme $2s_2$ und $2s_4$ schon beim Argon weiter auseinander rücken als beim Neon, nehmen Hertz und Kloppers[990]) an, daß ihnen beim Kr zwei gesonderte kritische Stufen (9,9 und 10,5 Volt) entsprechen. Beim Xenon soll der s_2-Term schon so hoch gerückt sein, daß die ihm entsprechende kritische Spannung mit derjenigen der nächsthohen Termgruppe 2p zusammenfällt. Es soll also im X 8,3 Volt dem Term $2s_4$ ($n = 6$) und 9,9 Volt dem „Schwerpunkt" der Termgruppe $2s_4$ und $2p_{1-10}$ entsprechen. Die höchste gefundene Anregungsspannung (12,1 Volt beim Kr, 11,0 Volt beim X) wird schließlich, wie beim Ne und Ar, der Termgruppe 3d ($n = 4$ im Kr, $n = 5$ im X) zugeordnet.

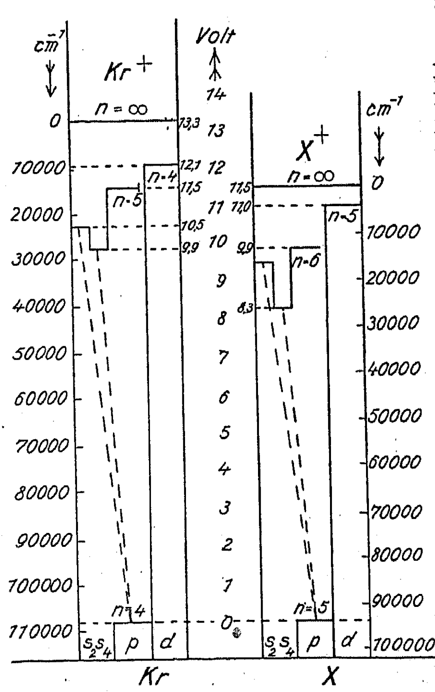


Fig. 38. Termsystem von Kr und X.

Die einzigen Spektrallinien, die eine Prüfung dieses Schemas ermöglichen, sind die von Hertz und Abbinck[954]) im extremen Ultraviolett gemessenen Linienpaare:

1165 und 1236 Å beim Krypton
und 1296 und 1470 Å beim Xenon.

Nach Analogie mit Ne und Ar müssen dies die „Resonanzlinien" des Kr und X sein, die den Übergängen $1p-2s_4$ und $1p-2s_2$ entsprechen; sie sind auf Fig. 38 durch schräge gestrichelte Linien angedeutet. Es ergeben sich daraus die Termdifferenzen

$$\mathbf{Kr}\left\{\begin{aligned} 1\,p-2\,s_4 &= \frac{1}{1165\cdot 10^{-8}} = 85\,836\ \mathrm{cm}^{-1} \sim 10{,}58\ \text{Volt} \\ 1\,p-2\,s_2 &= \frac{1}{1236\cdot 10^{-8}} = 80\,906\ \mathrm{cm}^{-1} \sim 9{,}97\ \text{„} \end{aligned}\right.$$

$$\mathbf{X}\left\{\begin{aligned} 1\,p-2\,s_4 &= \frac{1}{1296\cdot 10^{-8}} = 77\,160\ \mathrm{cm}^{-1} \sim 9{,}51\ \text{„} \\ 1\,p-2\,s_2 &= \frac{1}{1470\cdot 10^{-8}} = 68\,027\ \mathrm{cm}^{-1} \sim 8{,}39\ \text{„} \end{aligned}\right.$$

Diese Termdifferenzen stimmen, wie aus Fig. 38 ersichtlich, innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Höhen der Terme $2s_2$ und $2s_4$ über dem Grundterm 1p überein. Nur für den Term $2s_2$ beim Xenon ist die Differenz ein wenig größer, indem er nach Ausweis der Linie 1296 Å auf der Höhe von 9,5 Volt liegen müßte (wie in Fig. 38 durch die ausgezogene Linie angedeutet ist), während die Elektronenstoßmethode nur eine 9,9-Voltstufe erkennen ließ (gestrichelte Horizontallinie). Nach Hertz liegt die Erklärung, wie schon angedeutet, in dem Verwischen der 9,5 Voltstufe durch die ein wenig höher liegenden 10 2p-Stufen; die Elektronenstoßmethode vermag nur den „Schwerpunkt" dieser gesamten Termgruppe anzuzeigen.

Auch beim Kr und X müßte die Ionisierungsspannung doppelt sein (S. 257 und 274). Direkte Anzeichen dafür wurden noch nicht beobachtet. Die oben angeführten ultravioletten Linien müßten Absorptionslinien des Kryptons und Xenons sein. Cuthbertson[795c]) fand, daß von den extrem-ultravioletten Linien des Kohlebogens die von 904 Å nach der Richtung kurzer Wellenlängen liegenden von einer Kr-Schicht ausgelöscht werden, diejenigen von 1036 Å an in einer X-Schicht. Auch in diesem Fall, wie S. 273 beim Argon und S. 255 beim Neon, muß gesagt werden, daß die Methode mit Sicherheit nur das Gebiet kontinuierlicher Absorption, das sich hinter den Absorptionslinien erstreckt, nicht aber diese Linien selbst nachzuweisen gestattet, da die Lichtquelle keinen hellen kontinuierlichen Hintergrund gibt.

Zuordnung der Quantenzahlen. Von der Zuordnung der Quantenzahlen l und j (die sicher nach dem Vorbild des Ne-Spektrums erfolgen muß) wird man erst nach der Analyse der entsprechenden Spektren sprechen können. Die Zuordnung der Hauptquantenzahl n muß, wie in Fig. 38 nach Maßgabe der Bohrschen Theorie des periodischen Systems und der Paulischen Regel erfolgen: Der Grundterm 1p ist 4-quantig beim Kr, 5-quantig beim Xenon (6-quantig bei Em); die Zählung der p-Terme beginnt also mit $n=4$ bzw. 5 (6), diejenige der s-Terme mit $n=5$

bzw. 6 (7). Von den d-Bahnen werden in der Eisenreihe diejenigen mit n = 3 „aufgefüllt", in der Palladiumreihe diejenigen mit n = 4. Die d-Terme fangen daher mit n = 4 beim Kr und n = 5 beim X (n = 6 bei der Em).

3. **Akkumulation der Stoßenergie.** Im Krypton fand Déjardin[987, 988]) bei hohem Druck Ionisation schon ab 9,8 Volt (= erste Anregungsspannung!); bei derselben Spannung zeigten sich auch die „roten" Spektrallinien im sichtbaren Gebiet (sonst erst bei 10,5—13,3 Volt, Fig. 38).

Über die kritischen Spannungen zur einfachen und akkumulativen Anregung des blauen Spektrums s. S. 261.

VI. Röntgenspektren der Edelgase.

Da die Deutung der kritischen Spannungen, die dem blauen Spektrum entsprechen, noch ungewiß ist (S. 261 f.), bilden die Röntgenterme den wesentlichen Inhalt unserer Kenntnisse über die energierreicheren Zustände der Edelgasatome. Die Seriengrenzen der Röntgenserien entsprechen bekanntlich (S. 195) den Ionisierungsspannungen der „inneren" Elektronen. Direkte experimentelle Bestimmungen dieser Grenzen sind gerade bei den Edelgasen noch wenig zahlreich, können aber auf Grund der Moseleyschen Gesetzmäßigkeiten durch Inter- und Extrapolationen aus den Daten der Nachbarelemente im periodischen System ersetzt werden.

Folgende Tabelle 100 gibt eine Übersicht über die vorhandenen Daten für sämtliche Edelgase:

Tabelle 100.

Ionisierungsspannungen der Edelgase (in Volt).

Elektronengruppe			He	Ne	Ar	Kr	X
Röntgenoskopische Bezeichnung	Stoners Bezeichnung	Bezeichnung nach S. 208.					
K	1_{11}	$1\,s_{1/2}$	24,5	862 (H)	3190 (F)	14260 (B. L.)	34360 (B. L.)
L_I	2_{11}	$2\,s_{1/2}$	–	(40)	(325)	(1900)	5426 (L. D.)
L_{II}	2_{21}	$2\,p_{1/2}$	–	21,6	} 246,5 (H)	} (1700)	5083 (L. D.)
L_{III}	2_{22}	$2\,p_{3/2}$	–	21,5			4764 (L. D.)
M_I	3_{11}	$3\,s_{1/2}$	–	–	(30)*)	(310)	(1150)
M_{II}	3_{21}	$3\,p_{1/2}$	–	–	15,7	} (200)	(1050)
M_{III}	3_{22}	$3\,p_{3/2}$	–	–	15,85		(940)
$M_{IV}-M_V$	3_3	3 d	–	–	–	(108)	(690) (675)
N_I	4_{11}	$4\,s_{1/2}$	–	–	–	(30)	(217)
$N_{II}-N_{III}$	4_{21}, 4_{22}	$4\,p_{1/2,\,3/2}$	–	–	–	13,3	(174) (159)
$N_{IV}-N_V$	4_3	4 d	–	–	–	–	(70)
O_I	5_{11}	$5\,s_{1/2}$	–	–	–	–	(30)
$O_{II}-O_{III}$	5_{21}, 5_{22}	$5\,p_{1/2,\,3/2}$	–	–	–	–	11,5

*) Nach Mohler[1186e]) folgt indirekt aus seinen Versuchen der Wert 39,6 Volt.

Striche in Tabelle 100 bedeuten, daß die betreffende Elektronengruppe noch nicht vorhanden ist. Außer den optischen Grundtermen und Ioni-

sierungsspannungen enthält Tabelle 100 noch die in Volt umgerechneten Absorptionsgrenzen im Röntgengebiet nach den Untersuchungen von

(F): Fricke[999]); (L. D.): Lepape und Dauvillier[1001]);
(B. L.): de Broglie und Lepape[1000]);
(H): Holweck[1002, 1003, 1003 a]).

Die eingeklammerten Zahlen sind von Fowler[1089]) nach dem Moseleyschen Gesetz inter- und extrapoliert worden. Frühere Versuche, durch weitgehende Extrapolation zu den kleinen Atomnummern den Übergang von den Röntgenspektren zu den optischen Spektren herzustellen, d. h. die Bindungsfestigkeit der dicht unter der „Atomoberfläche" gelegenen Elektronen zu ermitteln, s. z. B. in den Arbeiten von Kossel[1004]), McLennan[1005]), Bohr und Koster[1006]), Levi[1007]). Eine durch Versuch bestätigte Extrapolation dieser Art ist die Ableitung der Termdifferenz 780 cm^{-1} (0,1 Volt) im Neonspektrum (S. 249) aus der Röntgentermdifferenz L_{II}—L_{III} nach Grotrian[920]); über die analoge Extrapolation der Termdifferenz M_{II} —M_{III} bis zum Argon s. S. 271.

Coster und van der Tuuk[1003 b]) haben neuerdings auch die Feinstruktur der K-Absorptionskante des Argons untersucht.

2. Chemische Eigenschaften der Edelgase und ihre Stellung im periodischen System.

Es werden hier nur diejenigen Eigenschaften der Edelgase behandelt, die sich mit der Betätigung der sog. „Hauptvalenz" in Verbindung bringen lassen, denn in diesen Fällen muß man an „Quantensprünge" im Elektronengebäude der Edelgasatome denken, die durch chemische Kräfte hervorgerufen werden. Erscheinungen der Löslichkeit, Adsorption und Hydratbildung, überhaupt alle „Nebenvalenzerscheinungen" lassen sich im Rahmen der S. 338 definierten Molekulartheorie deuten; sie werden daher erst im letzten Hauptteil behandelt (s. S. 437); das Atom wird dabei zwar von fremden Teilchen beeinflußt, scheint aber keine quantenhafte Veränderung seines Zustandes zu erleiden.

I. Valenzbetätigung der Edelgase.

Eine Reihe von Versuchen haben den Beweis erbracht, daß chemische Kräfte in keinem Falle ausreichen, um bei praktisch erreichbaren Temperaturen irgendwelche Quantensprünge im Elektronengebäude der Edelgasatome hervorzurufen, wenn diese Atome sich im normalen unangeregten Zustande befinden. Oder, kürzer gesagt: neutrale, unangeregte Edelgasatome sind valenzlos.

Nachweis der chemischen Trägheit der Edelgase.

1. **Versuche, stabile Edelgasverbindungen darzustellen.** Die Entdeckung des Argons durch Rayleigh und Ramsay[4]) sowie die der übrigen Edelgase durch Ramsay und Travers[54, 55, 55a]) beruhte auf der Tatsache, daß diese bei der chemischen Bindung des inaktivsten der früher bekannten Elemente — des Stickstoffs — unangegriffen blieben. Die chemische Trägheit wurde also sofort als charakteristische Eigenschaft dieser Elemente erkannt. Spätere Beobachtungen, deren wesentlichste in Tabelle 101 vereinigt sind, haben diese Erkenntnis vollauf bestätigt. Es darf als bewiesen angesehen werden, daß die Edelgase keine bei gewöhnlicher Temperatur stabile Verbindungen geben können (über die Möglichkeit metastabiler, stark endothermer Verbindungen s. S. 285 ff.).

Alle in Tabelle 101 angeführten Versuche haben zu vollkommen negativen Ergebnissen geführt. Schloesing[84]) und Nasini und Ander-

lini[630a]) meinten, eine geringe Absorption des Argons im glühenden Magnesium beobachtet zu haben. Nach späteren Versuchen von Nasini und Anderlini[630b]) absorbiert aber Magnesium bis 2000° keine merklichen Mengen Argon.

Tabelle 101.

Versuche, stabile Edelgasverbindungen darzustellen.

		Argon
Rayleigh und Ramsay[4])	1895	Erhitzen mit O_2, H_2, N_2, H_2O, Cl_2, Br_2, S, P, Te, Na + SiO_2, Na + B_2O_3, HClO, HCl + HNO_3, $KMnO_4$ + HCl, Na_2O_2, Persulfaten, NaOH + $Ca(OH)_2$, KNO_3 Na, K, Mg, Pt-Schwarz, Cu.
Moissan[630])	1895	Erhitzen mit Li, B, Ti, U, F (Funken im Ar-F-Gemisch).
Ramsay und Collie[58])	1896	C (Kohlebogen in Argon); $Ba(CN)_2$.
Matignon[631])	1900	Erhitzen mit Th, Ce, La, Pd, Nd, Sm.
		Helium
Ramsay und Collie[58])	1896	Erhitzen mit Mg, KOH, Na, Si, Zn, Cd, Sn, Pb, P, As, Sb, Te, Bi, S, Se, Co, Mg + B_2O_3, Mg + TiO_2, Mg+ThO_2, Mg+U_3O_8, Mg+Y_2O_3, Natronkalk+KNO_3, Natronkalk + S.
		Ra- und Th-Emanation
Rutherford und Soddy[65, 66])	1902/03	Säuren, Alkalien, Pt, Mg, $PbCrO_4$, Zn, Pt-Schwamm, H_2, CO_2, Luft.

Zu erwähnen sind hier noch die Versuche, eine Argon-Assimilation im lebenden Organismus nachzuweisen. Kellas[85]) untersuchte den Argongehalt der vom Menschen ausgeatmeten Luft. Mc Donald und Kellas[632]) suchten nach Argon im Stickstoff, der aus getrockneten Pflanzen und aus Tieren gewonnen wurde. Schloesing und Richard[632a]) analysierten die Luft aus den Schwimmblasen von Seefischen. Zaleski[632b]) suchte Argon im Blutfarbstoff, Tolomey[632d]) fand ihn in Wurzelknöllchen der Leguminosen, jedoch im adsorbierten, nicht fixierten Zustand. Alle diese Versuche ergaben keine Anhaltspunkte für die Möglichkeit einer Beteiligung des Argons an irgendwelchen physiologischen Prozessen. Wenn Regnard und Schloesing[632c]) 0,419 und Hackspill, Rollet und Nicloux[632f]) 0,234 ccm Argon in 1 l Blut fanden, so war dieses sicher gelöst und nicht chemisch gebunden. Zwar fanden Pictet, Scherrer und Helfer[628, 632e]) größere Mengen Argon zuerst in den Gärungsgasen (vgl. S. 191), dann auch in der trockenen Hefe, in Hirnsubstanz und im Blut, doch konnten Hackspill, Rollet und Nicloux[632f]) dies nicht bestätigen.

Aus der Tabelle 101 ist ersichtlich, daß besondere Versuche nur mit Helium und Argon angestellt worden sind, wobei beim Argon vorwiegend Stoffe, die mit Stickstoff zu reagieren vermögen, berücksichtigt wurden. Aus diesen Versuchen im Zusammenhang mit unzähligen andern mehr zufälligen Beobachtungen folgt mit voller Sicherheit, daß kein Stoff existiert, der imstande wäre, bei Erhitzung auf Rotglut oder unter Einwirkung von Katalysatoren mit Helium oder Argon zu reagieren; es gibt also keine bei

niedrigen Temperaturen stabile — praktisch gesagt, keine exotherme — Helium- bzw. Argonverbindungen. Auf Neon kann dieser Schluß mit voller Sicherheit interpoliert werden; beim Krypton und Xenon liegen bis jetzt zumindest keine Beobachtungen vor, die für die Möglichkeit einer exothermen chemischen Bindung sprächen. Theoretische Berechnungen, über die auf S. 283 berichtet werden wird, lassen die Möglichkeit von stabilen Verbindungen der schwersten Edelgase als nicht vollkommen ausgeschlossen erscheinen.

2. **Versuche, endotherme Edelgasverbindungen darzustellen.** Der „edle" Charakter der Gase der Heliumgruppe beruht nach obigem nicht auf Hemmungen, die die Einstellungsgeschwindigkeit des Reaktionsgleichgewichts beeinflussen und durch Erhitzen bzw. Katalysatoren behoben werden können; er muß vielmehr in einer besonders stabilen Elektronenanordnung begründet sein. Die Festigkeit, mit der die äußern Elektronen der Edelgasatome gebunden sind, muß so groß sein, daß keine Umgruppierung dieser Elektronen unter Einbeziehung fremder Atome jemals zu einem Energiegewinn (also zum Eintritt einer exothermen Reaktion) führen kann; eventuelle Edelgasverbindungen müssen also stark endotherm sein.

Vermutungen über die tatsächliche Existenz endothermer Edelgasverbindungen wurden zunächst im Zusammenhang mit der Frage nach dem Zustand des Heliums in Mineralien ausgesprochen (J. Thomsen, Travers, Kohlschütter; vgl. S. 54). Diese Vermutungen haben sich nicht bestätigt; in der Natur finden sich keine endothermen Heliumverbindungen. Es bleibt aber nicht ausgeschlossen, daß es gelingen könnte, solche künstlich darzustellen. Für jede noch so endotherme Verbindung muß es ja eine Temperatur geben, bei der diese Verbindung in merklichen Mengen entsteht. Es ist also nur die Frage, ob es gelingen kann: erstens, die für die Bildung von Edelgasverbindungen notwendige hohe Temperatur zu erreichen, und zweitens, die Entstehung dieser Verbindungen unmittelbar im heißen Reaktionsraum nachzuweisen, oder das Reaktionsgleichgewicht durch genügend rasches Abkühlen „einzufrieren". Folgende wichtigste Versuche wurden in dieser Richtung unternommen:

Versuche von Cooke und v. Wartenberg. Verschiedene Metalle und Metalloide wurden in einer Edelgasatmosphäre verdampft und ihre Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer bei Temperaturen von über 1000° bestimmt. Cooke[633]) fand auf diese Weise für Zn, Mg, As, S in Helium bei 1200° etwa die normalen Dichten, ebenso für Se, Cd, Hg, As in Argon; dagegen fand er beim Cadmium und Selen in Helium und Zink in Argon ein wenig zu hohe Werte, was er als Anzeichen für die Bildung einer Verbindung ansah. Die Einzelwerte schwanken aber zu stark, um einen solchen Schluß zu rechtfertigen (vgl. Ramsay und Rudorf[B]), S. 163). v. Wartenberg[634]) fand bei analogen, genaueren und bei viel höherer Temperatur angestellten Versuchen in Argon bei 2000° die Dampfdichte von Bi, Pb, Zn und Sn durchaus normal. Auch stellt er fest, daß Al, Mg, Th bei etwa 1200° keine Verbindungen mit Argon bilden.

Versuche von F. Fischer. Noch höhere Temperaturen lassen sich im Lichtbogen realisieren; die Entstehung von Verbindungen kann hier aber nur durch „Einfrieren" nachgewiesen werden. Ramsay[635]) glaubte kurze Zeit, eine Kohlenstoff-Argonverbindung bei einer Bogenentladung zwischen Kohleelektroden im Argon erhalten zu haben, erkannte aber bald seinen Irrtum[58]). Erschöpfende Versuche dieser Art hat F. Fischer mit

Iliovici und Schröter angestellt [636—640]. Es wurde ein Lichtbogen zwischen Metallelektroden im flüssigen Argon erzeugt und die durch Elektrodenzerstäubung entstehenden Pulver auf etwaigen Argongehalt untersucht. Von den untersuchten 46 Elementen gaben nur die nachstehend fett gedruckten überhaupt Zerstäubungen; die übrigen zerstäubten nicht oder nur sehr wenig.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Li	Be											B	C		
Na	Mg											Al	Si		
K	Ca		Ti	V	Cr	**Mn**	Fe	Co	Ni	**Cu**	**Zn**			**As**	
Rb	Sr		Zr	Nb	Mo					Ag	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**
Cs	Ba	Ce		Ta	W				Pd	Au	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	
			Th		U			Ir	Pt						

Bei der Untersuchung der von zerstäubenden Metallen gebildeten Niederschläge konnte in keinem Fall Argon nachgewiesen werden; es waren stets nur Metallpulver oder Nitride. Wir können also den Schluß ziehen, daß von allen untersuchten Elementen durch Erhitzen auf die Temperatur des Lichtbogens und plötzliche Abkühlung auf —185° (fl. Argon) keine Argonverbindungen gewonnen werden können. Dieses Ergebnis kann wohl mit voller Sicherheit auf alle metallischen Elemente verallgemeinert werden; Elemente der N-, O- und F-Gruppe konnten auf diese Weise nicht untersucht werden.

3. Theoretische Berechnung der Möglichkeit polarer Edelgasverbindungen. Die Schwierigkeit der Bildung von Edelgasverbindungen liegt, nach S. 282, in der festen Bindung der äußeren Elektronen, und in dem Mangel an Elektronenaffinität, so daß sich die Edelgasatome weder als „positive" noch als „negative" Molekelbestandteile zu betätigen geneigt sind. Für die Festigkeit der Elektronenbindung haben wir ein genaues Maß in den sogenannten Ionisierungsspannungen V_J (s. S. 193). Wir können uns vorstellen, daß die Bildung einer Edelgasverbindung so geleitet wird, daß die erste Stufe eine Ionisation des Edelgasatoms ist. Diese bedingt den Energieaufwand V_J. Wir fragen nun, ob dieser Energieaufwand durch die Energieentwicklung der weiteren Reaktionsstufen kompensiert werden kann, so daß insgesamt eine positive Wärmetönung resultiert. Diese Frage können wir bis jetzt nur für einen einzigen Fall, und auch dann nur unter vereinfachter Voraussetzung, beantworten. Es ist dieses der Fall der Entstehung einer festen, kristallisierten Verbindung. Nur hier verfügen wir über alle zur Berechnung notwendigen Größen.

Energieaufwand:	kcal	Energiegewinn:	kcal
Bildung von 1 Mol Ne^+ aus 1 Mol Ne (ber. aus der Ionisierungsspannung nach (1) S. 193)	496	Bildung von 1 Mol Cl^- aus 1 Mol Cl.	88
Dissoziation von $^1/_2$ Mol Cl_2 in 1 Mol Cl.	27	Aufbau von 1 Mol kryst. NeCl aus den Ionen Ne^+ und Cl^-.	181
	523		269

Die Berechnung ist von Grimm und Herzfeld[641]) ausgeführt worden. Die Frage lautet: wie wäre die Energiebilanz bei der Bildung von 1 Mol kristallisierten Edelgashalogenid, z. B. des NeCl aus 1 Mol gasförmigem Edelgas und $^1/_2$ Mol gasförmigem Halogen? (S. Tabelle auf S. 283.)

Die Berechnung der Gewinnposten ist unsicher: 1. weil die Bindungsenergie bei der Bildung der Halogenionen („Elektronenaffinität") nicht genau bekannt ist und 2. weil zur Berechnung der Aufbauenergie des Kristalls aus freien Ionen (der „Gitterenergie") die Kenntnis der Kristallstruktur und der Gitterkonstante, also der Größe der Ionen, notwendig ist. Bei der Berechnung wurde angenommen, daß die Ionen Ne^+ der Größe nach den Nachbarionen Na^+ gleich sind, daß also auch die Struktur und Gitterkonstante des NeCl derjenigen des NaCl entspricht.

Auf analoge Weise erhalten Grimm und Herzfeld[641]) für die Bildungsenergien der anderen Edelgashalogenide und -oxyde folgende Zahlen:

Tabelle 102.

Bildungswärme der Edelgashalogenide und -oxyde nach Grimm und Herzfeld in kcal (berechnet).

	MF	MCl	MBr	MJ	M_2O
He	−276	−299	−309	−325	−641
Ne	−241	−254	−262	−276	−604
Ar	−121	−126	−133	−145	−373
Kr	(− 92)	(− 95)	(−101)	(−113)	−313
X	(− 51)	(− 51)	(− 56)	(− 67)	−229

Wir haben davon abgesehen, die Zahlen von Grimm und Herzfeld mit den neueren Daten für Ionisierungsspannungen, Dissoziationswärmen und Elektronenaffinitäten umzurechnen, da die ganze Rechnung nur als ein Beispiel dienen soll; die „realen" Edelgasverbindungen könnten vielleicht nicht vom angenommenen Typus sein, sondern z. B. einen homöopolaren Charakter tragen; und die dadurch bedingten Korrekturen wären viel größer als die bei der Umrechnung in Frage kommenden. Wesentlich ist an den Zahlen der Tabelle 102 ihre Größenordnung, welche wohl für alle Verbindungsarten dieselbe bleiben wird. Man darf also schließen, daß die Verbindungen des He, Ne, Ar so endotherm sind, daß ihre Darstellung auf rein thermischem Wege aussichtslos erscheint, und zwar für die Oxyde noch mehr, als für die Halogenide. Beim Krypton und Xenon ist der Schluß nicht so sicher; denn für Verbindungen von nicht-polarem Charakter könnten die negativen Bildungswärmen von ca 50 kcal, die man in obiger Tabelle findet, sich evtl. in positive verwandeln, oder wenigstens die Endothermität so klein werden, daß sie durch genügende Erhitzung „überwunden" werden könnte (d. h. die freie Energie der Bildung könnte trotz der negativen Gesamtenergie schon bei erreichbaren Temperaturen positiv ausfallen). Andererseits ist aber zu berücksichtigen, daß die oben berechneten Bildungswärmen insofern eine obere Grenze bedeuten, als die sicher stark unsymmetrischen Edelgasionen kaum zu einem so energiearmen Gitter zusammengepackt werden können, wie die „kugelförmigen" edelgasähnlichen Alkaliionen.

Verbindungen ionisierter und angeregter Edelgase.

1. **Einleitung.** Neutrale, unangeregte Edelgasatome sind also in dem uns zugänglichen Temperaturbereich praktisch vollkommen valenzlos. Anders liegen die Verhältnisse, wenn in dem Reaktionsraum angeregte oder ionisierte Edelgasatome vorhanden sind. Diese Gebilde sind so energiereich (man könnte sie, wenn auch nicht korrekt, als stark überhitzte Atome betrachten), daß für sie eine Verbindung mit fremden Atomen gelegentlich zu einer Energieabgabe, also zu einer exothermen Reaktion, führen könnte. Allerdings werden die dabei entstehenden Molekeln in bezug auf neutrale Atome noch außerordentlich endotherm sein; denn ein Ne^+-Ion könnte Energie abgeben, wenn es sich z. B. mit H′ oder Cl′ zu NeH oder NeCl verbindet (vgl. Tabelle auf S. 283), diese Energie wird aber stets klein sein im Vergleich zu der Energie, die bei einer Bildung von neutralem Ne aus Ne^+ und Elektron frei werden würde; also ist NeH in bezug auf Ne^+ und H exotherm, in bezug auf Ne und H aber äußerst endotherm. Mit andern Worten: dadurch daß wir die Edelgasatome elektrisch (oder optisch!) anregen oder ionisieren, eröffnen wir den Weg zur Darstellung so stark endothermer Verbindungen, wie sie auf gewöhnlichem thermischen Wege nicht dargestellt werden können. Vorbedingung für den erkennbaren Erfolg der Versuche muß sein, daß die entstandenen Molekeln entweder im Reaktionsraum sofort nachgewiesen werden (s. S. 293 ff.), oder daß es gelingt, sie rasch genug „auszufrieren". Zu diesem Zwecke darf die mittlere Temperatur des Reaktionsraumes nicht zu hoch sein. Die besten Bedingungen für die Darstellung solcher hoch-endothermen Verbindung liegen also bei kalten Entladungsformen vor, wie in der Glimmentladung oder der stillen Entladung. Von diesem Standpunkt aus sind folgende Versuchsergebnisse zu beurteilen:

2. **Ältere Versuche, Edelgase durch stille Entladung zu binden.** Berthelot[642—649]) unterwarf Argon dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen in Anwesenheit verschiedener organischer Dämpfe, in einem mit Quecksilber abgeschlossenem Raum. Er fand bei den ersten Versuchen[642, 642a]) mit Benzoldampf eine starke Absorption des Ar (bis 83 Proz.); dabei entstand allmählich ein äußerst intensives grünes Fluoreszenzlicht. Eine reinere Probe Argon gab aber[643a, 646, 648]) nur eine Absorption von 5—10 Proz. Schneller wurde Argon nach Berthelot[644, 646, 648]) von CS_2-Dämpfen absorbiert (bis 58 Proz). Versuche mit verschiedensten organischen Verbindungen zeigten[648, 649]), daß Verbindungen der Fettreihe keine Lumineszenz und keine Ar-Absorption verursachten, während alle aromatischen Dämpfe beide Erscheinungen hervorzurufen imstande waren. Die Anwesenheit von Hg erwies sich als notwendig; $(CH_3)_2Hg$ zeigte die Lumineszenz und Ar-Absorption nicht, wohl aber $(C_6H_5)_2Hg$. Berthelot glaubte also, auf die Existenz von Phenyl-Quecksilber-Argonverbindungen mit charakteristischem Fluoreszenzspektrum schließen zu dürfen. Der Beweis ist aber unbefriedigend; denn die Absorptionen, die bei den letzten Versuchen nie über 10 Proz. betrugen, können durch N_2-Verunreinigung erklärt werden; eine Argonregenerierung aus den entstandenen festen Polymerisationsprodukten glaubte zwar Berthelot beim CS_2 erreicht zu haben; der Beweis bestand aber nur in der Entwicklung eines Gases, das fähig war, mit C_6H_6-Dampf zu fluoreszieren. Der Zusammenhang dieser Fluoreszenz mit Argon ist aber gar nicht erwiesen; nach einer Bemerkung von

Dorn und Erdmann[650]) gehören ihre hellsten Linien einfach dem Hg- und N-Spektrum an.

Von Versuchen mit Argon ist noch zu erwähnen, daß Ramsay und Collie[58]) bei stillen Entladungen im Ar-CCl_4- sowie Fischer und Iliovici[637]) bei solchen im Ar-H_2-Gemisch (bei —183°) keine Anzeichen für die Entstehung einer Verbindung beobachten konnten.

Berthelot[647]) hat seine oben beschriebenen Argonversuche auch mit Helium wiederholt, und wiederum Lumineszenz- und Absorptionserscheinungen bei stillen Entladungen in Anwesenheit von Benzol und Schwefelkohlenstoff erhalten (bis 55 Proz. Absorption mit CS_2). In dem durch Erhitzen der festen Entladungsprodukte freigemachten Gas konnte er die Heliumlinien, wie D_3 u. a. beobachten. Bei einer direkten Nachprüfung dieser Versuche durch Strutt[651]) wurden aber vollständig negative Ergebnisse erzielt. In einer mit Quecksilber abgeschlossenen, heliumgefüllten Siemensröhre, die einen Tropfen CS_2 enthielt, konnte beim längeren Durchleiten von elektrischen Entladungen keine Volumabnahme beobachtet werden. Beim Erhitzen des gebildeten CS_2-Polymerisationsproduktes wurden keine nachweisbaren Heliummengen frei.

Neuerdings wurden die Behauptungen Berthelots von Lemon[685]) wiederholt; s. darüber S. 291.

3. **Verschwinden der Edelgase aus Entladungsröhren** (s. die zusammenfassenden Darstellungen von Kohlschütter[672]), Dushman[681]) und Pietsch[682])). In allen mit verdünnten Gasen gefüllten Entladungsröhren werden bei längerem Gebrauch folgende Erscheinungen beobachtet: die Elektroden (besonders die Kathode) erhitzen sich; die Kathode „verdampft" (auch wenn ihre Temperatur zur Verdampfung des Metalls bei weitem nicht ausreicht) und das Metall scheidet sich als Pulver oder Spiegel an den Wänden ab. Der Druck in der Röhre verändert sich; zuerst wird oft eine Druckzunahme beobachtet, dann setzt eine Druckabnahme (Autoevakuierung, Härterwerden, „clean up") ein; oft wird schließlich ein Zustand erreicht, in dem die Röhre nicht mehr leitet und die Eigenschaften eines hochevakuierten Raumes zeigt. Durch Erhitzen der Wände, der Elektroden, der Metallabscheidungen, sowie durch Auflösen des zerstäubten Metalls läßt sich der Gasinhalt oft „regenerieren"; nach manchen Angaben ist aber die Regeneration nicht vollständig und nach kurzer Zeit wird das Rohr wieder unbrauchbar. Diese Erscheinungen sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, die aber noch zu keinem theoretisch und experimentell vollkommen befriedigenden Resultat geführt haben. Es scheint sich um eine Reihe teils unabhängiger, teils miteinander verknüpfter Einzelvorgänge zu handeln. Die meisten davon sind ganz sicher rein physikalischer Natur; wir besprechen hier aber den ganzen Erscheinungskomplex, da die Untersuchungen sich meist gleichzeitig mit allen erwähnten Vorgängen beschäftigen und eine klare Abgrenzung zwischen den einzelnen schwer ist. Der von Kohlschütter[658, 659, 661, 663, 665, 667, 670, 671]) sowie von Ramsay[654]) unternommene Versuch, eine umfassende rein chemische Deutung des ganzen Vorganges zu geben und zu verteidigen, ist nach einer Diskussion mit F. Fischer[660, 662, 664, 669]) und Stark[666, 668]), schließlich von Kohlschütter[672, 674]) selbst aufgegeben worden. Kohlschütter stellte sich vor, die positiven Ionen, welche auf die Kathode auftreffen, vermöchten infolge ihrer hohen Energie endotherme Verbindungen mit dem Elektroden-

metall zu bilden; auf diese Weise sollte die Elektrode angegriffen werden. Die entstandenen Molekeln zerfallen meist bald unter Bildung eines metallischen Niederschlags oder gehen in stabilere Verbindungen über. Diese Erklärung zielte ganz besonders auf die starke „Verdampfung" der Elektroden in Argonröhren und sollte zu einem Nachweis von endothermen Edelgasverbindungen führen. Nachdem diese Theorie sich nicht behaupten konnte, war man geneigt, umgekehrt nicht nur die Elektrodenzerstäubung, sondern auch die „clean up"-Erscheinungen als rein physikalisch zu betrachten (s. z. B. Ramsay u. Rudorf[B]), S. 256). Neuerdings treten aber wieder Stimmen auf, nach denen es sich z. B. beim Verschwinden des Heliums aus einem Rohr mit W-Elektroden um die Bildung eines definierten W-Helids handelt (Boomer); s. S. 290.

Die Erhitzung und das Zerstäuben der Kathoden können wir wohl sicher als physikalische Vorgänge betrachten, als Wirkung von Stößen positiver Ionen, die auf die Kathode aufprallen und sie teils als Ganzes erhitzen, teils aber einzelne Metallatome in Bewegung versetzen und so zur Desintegration der Kathode führen (Stark[666, 668])). Man findet in der Literatur vielfach Angaben, wonach diese beiden Erscheinungen besonders stark in Edelgasröhren auftreten sollten, und zwar in steigendem Maße in der Reihenfolge He, Ne, Ar, Kr, X. So klagen Baly[890]) und Valentiner und Schmidt[344]) über besonders starke Erhitzung und Zerstäubung der Elektroden in Röhren mit Ar, Kr und X. Brauner[653]), Eder und Valenta[939]) und Kayser[936]) bemerkten, daß Aluminiumelektroden, die sonst kaum zerstäuben, im Argon eine starke Zerstäubung erleiden. Troost und Ouvrard[652]) und Nasini und Anderlini[630a]) beobachteten starke Erhitzung und Verdampfung der Magnesiumelektroden in Argon; Friedländer[937]), Kayser[936]) und Travers[52]) sahen starke Verdampfung der Platinelektroden unter Bildung von Metallspiegeln. Kohlschütter und Müller[657]) sowie Kohlschütter und Goldschmidt[659]) fanden in einer ausgedehnten Untersuchung, daß die zerstäubende Wirkung für alle Metalle in der Reihe H_2—He—N_2—O_2—Ar zunimmt. Sie hielten das Molekulargewicht des Gases für den einzigen wichtigen Faktor. Fischer und Hähnel suchten allerdings zu beweisen, daß die Zerstäubung in den beiden äußersten Gasen der obigen Reihe — im H_2 und Ar — gleich stark ist[660, 662]), und daß die Natur des Gases für die Zerstäubung nur eine sekundäre Rolle spielt[664]). Aus weiteren Versuchen von Kohlschütter[661, 663, 665, 667, 670, 671, 673, 674]) — zusammenfassende Darstellung[672]) — folgt aber, daß die Erklärung von Fischer ungenügend ist, und daß die Rolle des Füllgases jedenfalls wesentlich ist. Im allgemeinen findet tatsächlich eine Zunahme der Zerstäubung mit der Masse der Gasatome statt. Es gibt aber anscheinend Ausnahmen, und zwar zeichnen sich nach vielen Versuchen die Edelgase durch eine besonders starke zerstäubende Wirkung aus. So ruft nach Claude[676]) auch das leichte Neon sehr starke Zerstäubung von Pt- und Cu-Elektroden hervor. Nach den Untersuchungen des Research Staff of the General Electric Co[680]) lautet die Reihenfolge der zerstäubenden Wirkung: H_2, He, N_2, Ne+He, Hg, Ar; man erkennt hier die „Ausnahmsstellung" der Edelgase.

Es scheint also bewiesen zu sein, daß Edelgase besonders stark auf Elektrodenmetalle wirken; die Erklärung dafür muß nicht in chemischen Vorgängen, sondern in den besondern Eigenschaften der elektrischen Ent-

ladung in Edelgasen oder in Besonderheiten beim Zusammenstoß von Edelgasionen mit Metallatomen gesucht werden (vgl. auch die letzte Erklärung von Kohlschütter[674]), die allerdings nur die Zunahme der Zerstäubung mit dem Atomgewicht, nicht aber die Sonderstellung der Edelgase berücksichtigt).

Noch unklarer ist die Frage nach den Ursachen des Verschwindens der Gase (des sog. „clean up"). Die Versuche sind hier schwer zu deuten infolge der bei längerer Entladung unvermeidlichen Verunreinigung des Füllgases durch Gasabgabe aus den Elektroden und Glaswänden (vgl. z. B. die verschiedensten Kurvenformen in der Arbeit von Hodgson[677])), sowie infolge der Überlagerung verschiedenster chemischer Vorgänge. Außerdem sind Angaben über das „spektrale Verschwinden" eines Gases und „Unleitendwerden" von Röhren nicht quantitativ verwendbar.

Schon die Grundfrage: ob die Edelgase dem clean up weniger unterworfen sind als andere, mehratomige Gase, läßt sich auf Grund des in der Literatur vorhandenen Materials nicht eindeutig beantworten. Sicher treten bei den Edelgasen viele clean up-Erscheinungen, die einen chemischen Charakter tragen, gar nicht auf; auf diese Weise ist zu erklären, daß in manchen Arbeiten angegeben wird, die Edelgase verschwinden praktisch gar nicht oder die Geschwindigkeit ihrer Absorption sei um Größenordnungen kleiner als diejenige von etwa O_2, H_2, CO_2 oder sogar des N_2. Darauf beruht die Reinigung der Edelgasspektralröhren nach Paschen[795]); nach Schwab und Pietsch[682]) kann man aus atmosphärischem Stickstoff durch elektrische Entladung reines Argon darstellen usw. Demgegenüber klagen manche Beobachter über das besonders starke Verschwinden von schweren Edelgasen — Argon, Krypton und Xenon — aus Spektralröhren, die auf diese Weise rasch unbrauchbar werden (Valentiner und Schmidt[344])). Wir können versuchsweise folgende Hypothese aufstellen: soweit das clean up durch Bildung chemischer Verbindungen mit dem Elektrodenmetall, dem Glas oder der vorhandenen Gase miteinander bedingt ist, behalten die Edelgase ihre Ausnahmsstellung; sobald es sich aber um eine physikalische Erscheinung handelt (Adsorption an zerstäubtem Metall, Hineinschießen der Ionen in die Glaswände usw.), tritt ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Edelgasen und sonstigen Gasen nicht mehr auf. (Über die besondere Stellung des Heliums s. weiter unten.)

Jedenfalls steht fest, daß alle Edelgase dem clean up unterworfen sind. Es erwächst nun die Frage nach dem Verbleib des verschwundenen Gases. Auch hier ist eine eindeutige Antwort nicht möglich. Ein Teil wird von den Elektroden okkludiert. Nach Soddy und Mackenzie[655]) geben die in Helium, Neon oder Argon benutzten Elektroden beim späteren Gebrauch in einer edelgasfreien Röhre ein deutliches Spektrum des He, Ne oder Ar; vgl. auch Kohlschütter[672]). Hodgson[677]) untersuchte eingehend die Gasübertragung während des Stromdurchgangs: die Gase (u. a. Helium) werden an der Kathode freigemacht und von der Anode absorbiert. Kingdon und Langmuir[680a]) stellten fest, daß Helium-Ionen in einen Wolframdraht tief „hineingeschossen" werden, und erst durch Erhitzen auf 1500° ausgetrieben werden können; andere Gase zeigen diese Erscheinung in viel schwächerem Maße. Die Heliumbeladung entsprach bei Versuchen von Kingdon und Langmuir einer zehnatomigen Oberflächenschicht.

Daß Gasionen unter dem Einfluß von Entladungen in Glas hineingetrieben werden können, folgt schon aus dem S. 174 erwähnten Verschwinden des größten Teils des durch Atomumwandlung entstandenen Heliums aus den Röhrchen mit radioaktiven Präparaten. Dafür spricht auch das Auftreten des clean up in elektrodenlosen Röhren. Swinton[654a, 655a]) meinte, nachgewiesen zu haben, daß die Glaswände einer längere Zeit gebrauchten Heliumröhre beim Erhitzen Gasblasen abgaben, die Helium enthielten. Pohl[654b, 656a]) und Soddy und Mackenzie[655]) konnten diese Beobachtung nicht bestätigen; ihrer Meinung nach stammen die Gasbläschen von einer chemischen Zersetzung des Glases.

Die wichtigste Ursache des clean up — wenigstens bei den Edelgasen — scheint die Adsorption an zerstäubtem Elektrodenmetall zu sein. Den Zusammenhang der beiden Erscheinungen betonen schon die frühesten Arbeiten. Troost und Ouvrard[652]) bemerkten zuerst das Zerstäuben der Mg-Elektroden und die gleichzeitige Druckabnahme im Argon; Brauner[653]), Kayser[936]) und Friedländer[937]) machten entsprechende Beobachtungen an Pt- und Al-Elektroden. Baly[890]) und Valentiner und Schmidt[344]) beobachteten die Zunahme der beiden Erscheinungen mit dem Atomgewicht des Edelgases in der Reihe Neon, Argon, Krypton, Xenon, Nyswander, Lind und Moore[960]) berichten über ein rasches Verschwinden der RaEm aus einer Spektralröhre. Neon scheint von allen Gasen dem clean up am wenigsten unterworfen zu sein, obwohl es noch eine starke Zerstäubung hervorruft. Nach Claude[675, 676]) kann man daher das Neon in Leuchtröhren „automatisch" vom Stickstoff und auch vom Helium reinigen. Schon viel früher gab Travers[52]) an, daß Helium aus einem Helium-Argongemisch zuerst verschwindet. (Die Reihenfolge der Sorption lautet bei ihm: H_2, Kohlenwasserstoffe, N_2, dann He und erst zum Schluß Ar). Nach Kohlschütter und Goldschmidt[659]) ist auch im Argon — wie im Neon nach Claude — die Zerstäubung zwar stark, aber die Druckabnahme sehr langsam.

Die vollständige Regenerierung des verschwundenen Edelgases scheint nicht immer zu gelingen. Jedenfalls zeigen z. B. die Versuche von Soddy und Mackenzie[655]) und Claude[675, 676]), daß durch Auflösen des metallischen Niederschlags ein großer Teil des Gases wieder befreit wird. Claude löste zerstäubtes Cu in HNO_3, Soddy und Mackenzie zerstäubtes Al in Hg. Watts[656]) schlug vor, die untauglich gewordenen He-Röhren mit Hilfe von Hg zu „regenerieren".

Ausgedehnte Untersuchungen über das Verschwinden der Gase aus Röhren mit Glühdrähten wurden seit 1920 in der General Electric Company ausgeführt[679, 679a, 679b, 680, 680b]); es wurde die Abhängigkeit der Adsorption vom Druck, Potential, Ionisationsgrad usw. untersucht. Man vgl. über die Abhängigkeit vom Kathodenfall die Arbeit von Vegard[678]).

Eine ausführliche Besprechung der erwähnten Arbeiten, sowie weitere Literatur findet man in den Monographien von Dushman[681]) und Pietsch[682]).

Es scheint bis jetzt, daß das clean up bei allen Edelgasen (mit Ausnahme des Heliums!) auf einer rein-physikalischen Erscheinung beruht, einer Adsorption, die — ebenso wie die Adsorption an Kohle — der Flüchtigkeit der Gase parallel geht. Bei mehratomigen Gasen und Metalldämpfen wird sich wohl diesem physikalischen Vorgang noch ein chemischer

überlagern. Genauere quantitative Vergleiche der „elektrischen Adsorption" der einzelnen Gase miteinander sind noch dadurch erschwert, daß sie sich nicht nur auf gleiche Mengen des Niederschlags, sondern auch auf gleiche Oberflächen beziehen müßten; die Beschaffenheit des Niederschlags ist aber in verschiedenen Gasen sehr verschieden (s. z. B. Kohlschütter und Noll[673]).

Daß die „elektrische Adsorption" an Metallniederschlägen prinzipiell identisch sei mit der Adsorption an Kohle und sonstigen Körpern mit großer Oberfläche, darf aber nicht behauptet werden. Es scheint eine Umkehrbarkeit der elektrischen Adsorption in keinem Falle nachgewiesen zu sein. Es ist also wahrscheinlich, daß an der Adsorption nicht neutrale Atome sondern Ionen beteiligt sind, die etwa als Kondensationskerne für die im „quasi-gasförmigen" Zustand befindlichen Atome des zerstäubten Metalls dienen. Eine Readsorption des durch Erwärmen herausgetriebenen Gases wäre dann nicht zu erwarten. Außer dem Molekulargewicht wäre dann die Ionenwertigkeit und -konzentration von wesentlicher Bedeutung für die Geschwindigkeit des clean up.

Wir müssen noch auf Helium zurückkommen, dessen Ausnahmestellung in der Edelgasreihe den Verdacht nahe legt, daß bei ihm außer der Adsorption noch andere Ursachen des beschleunigten clean up zu suchen seien. Diese Ursachen könnten doppelter Natur sein. Einerseits wäre an die Kleinheit der Heliumatome und -ionen zu denken, die ihnen das Eindringen in feste Stoffe erleichtern (Eindringen in Wolfram S. 288, Diffusion durch Quarz und Glas S. 366 ff.). Andererseits wäre es aber möglich, daß beim Helium chemische Vorgänge eine Rolle spielen. Hierauf scheinen besonders die neueren Versuche von Boomer hinzuweisen.

Boomer[683]) setzte Helium bei etwa 0,1—0,45 mm Druck einer intensiven Elektronenbombardierung aus; die Elektronen wurden mit Hilfe eines W-Drahts erzeugt und mit 1000 Volt beschleunigt; die Stärke der Entladung betrug etwa 5 mA. Der Druck nahm ab; Helium verschwand allmählich und parallel damit wuchs der Widerstand des W-Drahts, was auf die Verringerung seines Durchmessers deutete. Es bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der auf einem zylindrischen Rohr gesammelt, herausgenommen und analysiert wurde. Der W-Draht wurde vor und nach dem Versuch gewogen. Das atomare Verhältnis He : W (Druckabnahme: Gewichtabnahme des Drahtes) betrug bei den 10 letzten Versuchen 2,1; 2,1; 1,9; 0,8; 0,9; 2,0; 1,1; 0,6; 0,6; 1,9. In den Fällen, wo das Verhältnis He : W klein war, zeigte sich, daß nicht alles W aus dem schwarzen Niederschlag durch HNO_3 herauslösbar war, sondern nur soviel, wie der Formel WHe_2 entsprach; der Rest blieb als Metall zurück. Die schwarze Verbindung, von der in einzelnen Versuchen etwa 1 mg gewonnen wurde, zersetzte sich plötzlich bei Rotglut, wobei die gesamte verschwundene He-Menge regeneriert wurde. Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde durch Anwesenheit von Hg-Dampf stark vergrößert. Es scheint aus den Daten Boomers zu folgen, daß Hg primär die Geschwindigkeit der W-Zerstäubung erhöht (was bei der hohen Masse der Hg-Atome nach S. 287 durchaus plausibel erscheint); dabei bildet sich auch mehr Helid, aber nicht alles zerstäubte W vermag nunmehr in Helid verwandelt zu werden; ein Teil setzt sich als Metall ab. Dadurch erklärt sich, daß gerade in Anwesenheit von Hg für das Verhältnis des verschwundenen Heliums zum zerstäubten W niedrigere Zahlen gefunden wurden.

Bei andern Versuchen ließ Boomer in dieselbe Apparatur während der Entladung Hg, J, S oder P eintreten; eine Stelle im Entladungsraum wurde mittelst flüssiger Luft gekühlt. Die Dämpfe kondensierten sich rasch an dieser Stelle, nahmen aber dabei das Helium mit, und zwar nur solange die Entladung durchs Rohr geschickt wurde. Wenn der heliumhaltige Niederschlag langsam erwärmt wurde, erschien das ganze Helium bei bestimmter Temperatur plötzlich wieder: für Hg und J bei etwa —70°, für P und S bei etwa —125°. Eine Analyse der vermuteten Verbindungen konnte infolge des großen Überschusses des kondensierten Dampfes im Niederschlag nicht durchgeführt werden.

Im Aussehen unterscheiden sich die Hg- und J-„Helide" von reinen Metallen; die letzteren erscheinen aber im Augenblick der Zersetzung. Phosphor tritt dabei in gelber Form auf statt in roter, wie bei direkter Kondensation.

Lind und Bardwell[684]) versuchten eine Vereinigung von Helium mit Quecksilber durch Einwirkung von α-Strahlen, statt der Elektronen, zu erzwingen. Sie konnten aber in einer Glaskugel von 5,5 ccm, die mit Hg und He von 614,1 mm Druck gefüllt war und 0,191 Curie RaEm enthielt, nach 47 Stunden keine Druckänderung größer als um 0,3 mm beobachten; dasselbe Resultat wurde auch nach 22 Stunden beim Eintauchen der Kugel in flüssiger Luft erhalten.

Lemon[685]) erneuerte 1925 die alten Behauptungen Berthelots (S. 285), indem er angab, eine starke Absorption des Heliums in Spektralröhren in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen beobachtet zu haben.

4. **Bildung gasförmiger Edelgasverbindungen?** Bei den bis jetzt beschriebenen Versuchen handelte es sich immer um eine Bindung von elektrisch angeregten oder ionisierten Edelgasatomen unter Entstehung von festen Produkten verschiedener Stabilität. Im folgenden werden wir über Versuche berichten, das Vorhandensein von Edelgasverbindungen im Gasraum selbst nachzuweisen. Das kann direkt geschehen, wenn die entstehende Verbindung gasförmig ist. Da das Reaktionsprodukt in diesem Fall aus dem Reaktionsraum nicht entfernt wird, muß sich für die Dauer der Entladung ein Gleichgewicht einstellen, so daß im Gasraum dauernd eine gewisse Anzahl von Molekeln der Verbindung vorhanden bleibt. Nach Aufhören der Entladung müssen die hoch-endothermen Molekeln rasch zerfallen. Es handelt sich um die Frage, ob solche Molekeln wenigstens während der Entladung in einer Gleichgewichtsmenge vorhanden sein können, die einen direkten Nachweis, z. B. durch Dichtebestimmung, ermöglicht; auch konnte man evtl. hoffen, in dem Gas, das unmittelbar aus dem Entladungsraum kommt, das Vorhandensein einer Edelgasverbindung z. B. durch sofortige Analyse nachzuweisen. Praktisch sind auf diesem Gebiet nur zwei Untersuchungen zu erwähnen:

Patterson, Cripps und Gray[1365]) haben bei einigen mehr zufälligen Beobachtungen festgestellt, daß die Dichte von Xenon-Sauerstoff-Gemischen sich beim Durchlassen elektrischer Entladungen ändert. (Sie wollten X durch elektrische Entladungen im O_2 reinigen, bemerkten aber, daß ein so „gereinigtes" Gas nach Kondensieren in flüssiger Luft und Wegpumpen des freien Sauerstoffs leichter war als reines Xenon.) Bei der Verflüssigung verhielt sich ein solches Gas nicht mehr wie eine einheitliche Substanz. Die Verfasser geben mit allem Vorbehalt die Deutung an, nach welcher sich bei der Entladung ein endothermes Xenonoxyd bil-

det; in der flüssigen Luft wird dieses zusammen mit Xenon kondensiert, zerfällt aber spontan beim Wiederverdampfen, so daß das entstehende Gas sauerstoffhaltig und also leichter als reines Xenon wird.

In neuester Zeit hat Manley[686—690] eine Reihe von Versuchen mit Helium-Quecksilberdampf-Gemischen angestellt. Nach Manley bildete sich in einem solchen Gemisch unter Einwirkung der Glimmentladung ein stabiles, gasförmiges Hg-Helid, und zwar in einer bestimmten Gleichgewichtsmenge. Dieses Helid kondensiert sich nicht in flüssiger Luft und auch nicht an mit flüssiger Luft gekühlter Kohle. Beim Überleiten des Gasgemisches aus dem Entladungsrohr über rotglühendes Platin zerfällt das Helid unter Rückbildung von He und Hg. Die Druckabnahme im Rohr infolge der Helidbildung betrug bis 3,3 Proz. Aus der Menge des am Platin gebildeten Hg und He berechnete Manley[687]) die Formel des Helids; zuerst gab er HgHe an, korrigierte aber nachher[688]) auf $HgHe_{10}$. Die Bildung des Helids wird außer durch Druckabnahme auch durch Änderung des Brechungsindex nachgewiesen. Später[689]) gab Manley an, daß er noch ein zweites Helid dargestellt habe, dessen Bildung ohne Druckveränderung vor sich gehe, aber zu einer Dichtevergrößerung um 15 Proz. führe; die Formel wurde dementsprechend zu HgHe bestimmt (Dichtemessung mit der Astonschen Mikrowage). Auch HgHe soll gasförmig, unkondensierbar in flüssiger Luft und unadsorbierbar an Kohle bei —183° sein.

Das Bild, welches sich aus den Angaben Manleys ergibt, ist höchst merkwürdig: zwei Hg-Helide, HgHe und $HgHe_{10}$, beide mit Eigenschaften der leichtesten Gase ausgestattet (denn H_2, He und Ne sind bekanntlich die einzigen Gase, die von Kohle bei —183° nicht aufgenommen werden). Manley denkt an die Möglichkeit, daß es keine neutrale Molekeln sind, sondern geladene Teilchen; aber auch eine Wolke solcher Teilchen müßte von gekühlter Kohle zurückgehalten werden.

Über die Versuche von Lind und Bardwell[684]) s. S. 291.

5. **Theoretisches zur Bildung von Heliumverbindungen.** Die aus den beschriebenen Versuchen scheinbar sich ergebende Ausnahmestellung des Heliums in der Edelgasreihe hat eine gewisse theoretische Grundlage; man kann sogar umgekehrt sagen, daß theoretische Vorstellungen dazu geführt haben, neue Untersuchungen über die chemische Natur des Heliums anzustellen. Wie S. 228 und 231 beschrieben wurde, ist man geneigt, einem bestimmten Anregungszustand des He-Atoms — nämlich dem mit der Anregungsenergie von 19,8 Volt — eine besondere Stabilität zuzuschreiben. In diesem „metastabilen" Zustand besitzen die He-Atome ein nur lose gebundenes „Valenzelektron" (Ionisierungs-Pot. 4,7 Volt) und müssen sich also chemisch etwa wie Li-Atome verhalten. Ähnliche metastabile Zustände sind auch bei andern Elementen (auch beim Ne, Ar, Hg) bekannt, der des Heliums soll aber besonders lebensfähig sein; daher ist die Möglichkeit, daß ein angeregtes He-Atom, bevor es in seinen normalen Zustand zurückkehrt, Gelegenheit zur chemischen Bindung bekommt, besonders groß. In diesem Sinne diskutiert z. B. Joos[690]) die Versuchsergebnisse von Manley.

Über eine eventuelle Molekelbildung (Assoziation) in flüssigen Edelgasen s. S. 405.

6. **Edelgasmolionen** (Massenspektrographischer Nachweis von Edelgasmolekeln und -verbindungen). Viel empfindlicher, als nach den bis jetzt be-

schriebenen Methoden, läßt sich die vorübergehende Molekelbildung in Edelgas-Entladungsröhren nach massenspektroskopischen oder spektralen Verfahren nachweisen. Auf dem ersten Wege lassen sich allerdings nicht die Molekeln selbst, sondern nur die Molekel-Ionen (Molionen) entdecken, aus deren Existenz man noch nicht auf die Existenz der zugehörigen neutralen Molekeln schließen darf. So hat z. B. Aston [s.[487]), S. 99] in seinen Massenspektrogrammen Teilchen mit $\frac{m}{e} = 5$, 21 und 41 beobachtet, die er als HeH^+, NeH^+ und ArH^+ deutet; die Linie 5 ist sehr schwach, die andern beiden ein wenig stärker; auch J. J. Thomson hat bei der Kanalstrahlanalyse Parabeln mit $\frac{m}{e} = 5$ erhalten. Hogness und Lunn[692]) haben in Kanalstrahlen Teilchen mit $\frac{m}{e} = 5$ und 6 gefunden, die sie für HeH^+ und HeH_2^+ hielten.

J. J. Thomson[691]) hatte schon 1911 im Helium Kanalstrahlen mit $\frac{m}{e} = 12$ beobachtet und als He_3^+ gedeutet; später[76]) hat er im Krypton und Xenon Parabeln mit $\frac{m}{e} = 163 \mp 5$ und 260 ∓ 10 bekommen, was den Doppelmolekeln Kr_2^+ und X_2^+ entsprechen könnte. Auch Aston[77]) fand neuerdings auf seinen Platten Schwärzungen bei $\frac{m}{e} = 150$ und 260. Während Thomson an das Vorhandensein geringer Mengen von Kr_2 und X_2 in der Luft dachte, hält Aston, die Linie 150 für Hg_3^{++++}; bei der Linie 260 findet er eine Assoziation mit Xenon wahrscheinlich, aber nicht bewiesen.

Im Gegensatz zu positiven sind negative Edelgasmolionen, also etwa He_2^{--}, nicht direkt beobachtet worden. Ihre Existenz wurde in manchen Untersuchungen z. B. als Erklärung für die Druckzunahme an der Anode in der positiven Säule in Heliumröhren gefordert. (Hamburger[693])); Skaupy[694]) wollte mit ihrer Hilfe das He-Bandenspektrum erklären (s. unten).

7. **Spektraler Nachweis von Edelgasmolekeln und -verbindungen (Das Heliumbandenspektrum).** Nach heutigen Vorstellungen geben freie Atome nur Linienspektren; Bandenspektren gehören den Molekeln an. Nun entdeckten aber Goldstein[695]), Curtis[696]) sowie Heuse[1188]) im Jahre 1913 eine Art Bandenspektrum im Helium. Diese Beobachtungen wurden später mehrfach bestätigt und erweitert. Es steht außer Zweifel, daß Helium neben seinem Linienspektrum (S. 211 und 219) noch ein „Viellinienspektrum" besitzt, worunter man ein Bandenspektrum versteht, dessen Banden sich relativ leicht in einzelne Linien auflösen lassen. Als beste Erzeugungsbedingungen dieses Spektrums werden von Goldstein[695]), Curtis[696]) und Merton[698]) ziemlich hohe Drucke (nach Déjardin[845]) nicht unter 3 mm Hg) und intensive (kondensierte) Entladung angegeben; jedoch darf die Dichte und Stromstärke eine gewisse Grenze nicht überschreiten. Jede Spur von Beimengungen wirkt schädlich. Merton[698]) beobachtete, daß beim Eintauchen einer Kugel der Entladungsröhre in flüssige Luft das Bandenspektrum in ihr stark an Intensität zunahm, während es in der andern Kugel sehr schwach blieb. Die Photographierung und Ausmessung des Spektrums wurde von Fow-

ler[697]), Curtis[701, 702]), Curtis und Long[706]) und Leo[706d]) vorgenommen. Nach Sommer[706e]) gehören auch einige von Lyman[788]) im extremen Ultraviolett beobachteten „breiten Linien", insbesondere die S. 232 erwähnte Linie bei 600,3 Å, dem Bandenspektrum an.

Das Spektrum besteht aus einer Reihe von Doppelbanden, von denen Fowler[697]) insgesamt 13 fand, und einigen Einzelbanden, von denen bis jetzt drei genau untersucht worden sind: bei 6400, 5730 und 4546 Å (Curtis[701])); die erste und letzte ist nach rot, die bei 5730 nach violett abschattiert.

Die Ordnung und theoretische Deutung des Spektrums wurde nacheinander von Fowler[697]), Nicholson[699]), Lenz[700]), Curtis[701, 702]), Kratzer[703]), Takahashi[704]), Curtis und Long[706]), Merton und Pilley[706a]) und Mulliken[706b]) versucht. Die Ergebnisse sind kurz die folgenden:

a) Das Spektrum muß einer Doppelmolekel He_2 zugeschrieben werden, da seine Struktur derjenigen anderer Doppelmolekelspektren entspricht; drei- und mehratomige Molekeln haben kompliziertere Spektren. Kratzer[703]) konnte auf die Einzelbanden des He-Spektrums mit Erfolg theoretische Formeln anwenden, die für zweiatomige Molekeln abgeleitet worden sind.

b) Jede einzelne Bande entspricht, nach heutigen Vorstellungen, einer bestimmten Konfigurationsänderung der Molekel (Elektronensprung, Kernschwingungssprung), begleitet von verschiedenen Rotationssprüngen der Molekel als Ganzes. Diese Auffassung wurde von Lenz[700]), Curtis[701, 702]), Kratzer[703]), Takahashi[704]), Curtis und Long[706]) und Mulliken[706b]) auch auf das Heliumbandenspektrum erfolgreich angewandt. Sie gestattet, aus der inneren Struktur jeder Bande das Trägheitsmoment der Molekel $S = 2mr^2$ zu berechnen (Masse der Atome $\times$ Quadrat ihrer Entfernung vom Schwerpunkt).

Der kleinste Wert für die Entfernung der beiden Kerne voneinander

$$d = 2r = 0{,}525 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

ergab sich nach Curtis und Long[706]) für den Endzustand der Emission einer Reihe von Doppelbanden, und nach Kratzer[703]) für den Anfangszustand der Emission der Einzelbande 5730 Å. Wir können diesen Wert dem „Normalzustand" der He_2-Molekel zuschreiben. Für die übrigen („angeregten") Zustände erhält man Werte zwischen 0,535 und 0,56 Å.

Nach Mulliken[706b]) sind aber alle diese Werte von d infolge einer neuen Auffassung über die Theorie der Bandenspektren zu verdoppeln. Er erhält demnach für den „Normalzustand" von He_2

$$d = 2r = 1{,}05\ \text{Å}.$$

Dieser Wert entspricht auch nach seiner Meinung besser der sicherlich sehr losen Bindung der beiden Heliumatome untereinander. Wir dürfen annehmen, daß alle zu dieser Berechnung verwandten stärkeren Heliumbanden einer und derselben He_2-Molekel angehören.

c) Fowler[697]) machte die Entdeckung, daß alle Doppelbanden des Heliums sich in zwei Serien (S. 194) einordnen lassen. Eine solche Beobachtung war an andern Spektren noch nicht gemacht worden. Die Deutung dieser Erscheinung besteht in der Annahme, daß jede dieser Banden einem Elektronensprung mit überlagertem Rotationssprung entspricht, daß aber Kernschwingungen an der Entstehung der Banden nicht teilnehmen. Wenn

sich die Elektronensprünge zu einer Serie zusammenfügen, so bleibt der Serienzusammenhang auch nach ihrer Auflösung in Banden durch Überlagerung der Rotationssprünge deutlich genug erhalten.

Zu einer Serie gehören die in b) zur Berechnung des Trägheitsmoments verwandten starken Doppelbanden. Nach Mulliken[706b]) läuft die diesen Banden zugrundeliegende Elektronensprungserie deutlich parallel der Hauptserie des Orthoheliums (S. 220). Man kann also annehmen, daß die Bindung der beiden He-Atome miteinander für die Emission wenig Bedeutung hat; das eine von den beiden Atomen führt dieselben Quantensprünge aus, wie wenn es frei wäre; die Bindung bewirkt nur die Überlagerung durch Rotationssprünge.

Mulliken bezeichnet daher den Grundzustand der He_2-Molekel mit 2^3S (dieses ist nach S. 227 der Endzustand der Orthohelium-Hauptserie); nach S. 228 hat man also die Verbindung zweier „metastabilen" Orthoheliumatome vor sich (o-He_2).

Auch die Einzelbanden deutet Mulliken als die Anfangsglieder der beiden „Nebenserien" derselben Molekel.

d) Die zweite von Fowler[697]) entdeckte Bandenserie besteht aus schwächeren Banden. Nach Merton und Pilley[706a]) hängt aber die relative Intensität der Heliumbanden stark von den Entladungsbedingungen ab; es sieht so aus, als ob das Spektrum aus zwei verschiedenen Systemen bestünde. Nach Mulliken[706b]) läuft die zweite Fowlersche Bandenserie der „Hauptserie 2" des Parheliums (S. 220) parallel; er meint daher, daß sie der Verbindung zweier He-Atome im Zustand 2^1S (p-He_2) entspräche. Da der Parheliumzustand 2^1S nach S. 228 weniger metastabil ist, als der Orthoheliumzustand 2^3S, so ist die geringere Intensität des „p-He_2"-Spektrums im Vergleich zum „o-He_2"-Spektrum verständlich.

Über die Abhängigkeit der Intensität einzelner Bandenlinien des Heliums von der Temperatur s. McLennan, Smyth und Lea[706c]); über ihren Zeemaneffekt Curtis und Jevons[705a]).

Die vorübergehende Existenz einer He_2-Molekel ist also sichergestellt. Daß es sich dabei um eine Verbindung zweier angeregter Heliumatome handelt, wird durch die Beobachtung bestätigt, daß das Heliumbandenspektrum nur in verhältnismäßig starken elektrischen Feldern auftritt. Nach Déjardin[845]) ist sein Anregungspotential nicht unter 20 Volt; d. h. es tritt erst nach Anregung der Heliumatome (19,8 Volt) auf.

Über den Versuch einer Deutung des Heliumbandenspektrums als des Spektrums des Molions He_2^+ (also als eines Funkenspektrums des He_2) s. Skaupy[694]). Allen[705]) versucht eine modellmäßige Deutung dieses Spektrums auf Grund des Langmuirschen He-Atommodells.

Das angeregte Heliumatom müßte auch mit fremden Atomen vorübergehend unstabile Verbindungen geben. Franck und Reiche[834]) deuten auf diese Weise die S. 231 beschriebene Erscheinung, wonach 19,8-Volt-Elektronenstöße in nicht ganz reinem Helium eine photoelektrisch nachweisbare Strahlungsemission hervorrufen. Die durch Elektronenstöße bei 19,8 Volt gebildeten metastabilen Heliumatome, die an sich nicht strahlen dürften, treffen auf die Molekeln der Verunreinigungen und reagieren mit ihnen unter Bildung höchst unbeständiger Produkte. Beim Zerfall dieser Produkte sollte die photoelektrisch wirksame Strahlung emittiert werden. Damit ist zu vergleichen, daß das He-Bandenspektrum umgekehrt nur in ganz reinem Helium auftritt.

II. Stellung der Edelgase im periodischen System.

In der ersten Zeit nach der Entdeckung des Argons hat die Frage nach seiner Elementarnatur und seiner Einordnung ins periodische System eine lebhafte Diskussion hervorgerufen, wobei vielfach die merkwürdigsten Meinungen laut wurden; einen ausführlichen Bericht darüber findet man in einem Artikel von Mugdan[D]).

Argon wurde vielfach für eine Verbindung bekannter Elemente gehalten, am häufigsten für dreiatomigen Stickstoff N_3 [Dewar[707]), Dennstedt[710a]), Brauner[709]), Mason[710]), s. auch Mendelejew[711]); vgl. die Widerlegung durch Rayleigh[712])], aber auch für SiN (Gorbow[711])); Stoney[708]) wollte in ihm einen „Infrakohlenwasserstoff" sehen (H-Verbindung eines Infra-C). Andere leugneten die Einatomigkeit des Argons und betrachteten es als Ar_2 (mit Atomgewicht 20, zwischen C und N zu setzen) (Reynolds[713]), Gladstone[714])), als Ar_3 (zwischen C und N zu setzen, s. Rang[715])) oder gar als Ar_{28} („Supraberyllium" mit Atomgewicht 1,5, s. Andrews[716])). Mendelejew[711]) hielt solche Auffassungen für nicht ganz unmöglich, da er das Verhältnis $c_p/c_v = 1{,}66$ für keinen endgültigen Beweis der Einatomigkeit ansah. Demgegenüber haben Rayleigh und Ramsay[4]) von Anfang an an dem elementaren Charakter und an der Einatomigkeit des Argons festgehalten. Trotz des „zu hohen" Atomgewichts, welches bekanntlich größer als dasjenige des Kaliums ist, haben sie Argon sofort richtig zwischen Chlor und Kalium gesetzt. Sie wurden darin von einer Reihe von Forschern unterstützt, die schon früher bei Versuchen, das periodische Gesetz durch mathematische Funktionen auszudrücken, auf „leere Stellen" zwischen den Halogenen und Alkalien gestoßen waren, und auch die „Nullwertigkeit" der hierhergehörenden Elemente vorausgesehen haben. Als solche sind Flawitzky[717]), Thomsen[718]), Lecoq de Boisbaudran[719]), Deely[721]) zu nennen; weniger korrekt waren die Voraussagen von Reed[720]), der 15 „Edelgase" voraussah. Auch Sedgwick[722]) nahm auf Grund seiner modellmäßigen Darstellung der Valenz (s. S. 297) schon 1890 vier Elemente mit „kugelförmigen Atomen" und den Atomgewichten 20, 40, 80, 120 an.

Ramsay[723]) glaubte nach der Helium-Entdeckung auf Grund des periodischen Systems auf die Existenz weiterer inaktiver Elemente, insbesondere eines zwischen He und Ar stehenden Elements mit einem Atomgewicht von etwa 20 schließen zu müssen. Dieses war der Antrieb für Untersuchungen, die zur Entdeckung des Ne, Kr und X führten. Diese Entdeckungen ließen alle Zweifel am elementaren Charakter der „Edelgase" und ihrer Stellung zwischen Halogenen und Alkalien verstummen (vgl. [724])). Es blieb noch die Frage nach ihrer Zahl offen. Wenn man sie in die VIII. Gruppe einordnete, so konnte man fragen, ob sie nicht in Triaden auftreten, und die vermeintliche Entdeckung des Metargons (S. 8) wurde in diesem Sinne gedeutet. Auch wurden von Ramsay noch zwei schwere Edelgase (also noch eins zwischen X und Em) erwartet, da man ja damals zwischen Ce und Ta eine volle Periode vermutete.

Nachdem man die Zahl und die Atomgewichte der Edelgase festgestellt hatte, war deren Einordnung in das „langperiodige" System von Mendelejew (s. Paneth[730, 733])), wie es z. B. schon Deely[721]) und später besonders Werner[727]) benutzte, klar und eindeutig. Dagegen nahm man bei der Benutzung der gewöhnlichen, „kurzperiodigen" Tabelle Anstoß

an der großen Unähnlichkeit zwischen Edelgasen und Eisenmetallen, und dieses wurde als Grund gegen diese Form der Tabelle ins Feld geführt. Abegg[728]), der ein entschlossener Befürworter der kurzperiodigen Tabelle war, wies aber darauf hin, daß das Verhältnis Edelgase—Eisenmetalle keine „Ausnahme" im System sei, sondern nur ein logischer Abschluß ihres ganzen Aufbaus, indem die Ähnlichkeit zwischen Haupt- und Nebenperioden mit zunehmender Gruppennummer regelmäßig abnimmt. Der Versuch, die Edelgase von Eisenmetallen zu trennen, und als besondere „Nullte Gruppe" vor die Alkalien zu stellen (wie dies zuerst wohl Errera[726]) tat, und später besonders Rudorf[729]) befürwortete), wäre, wie Abegg richtig hervorhob, durchaus unlogisch. Eine andere Frage ist es, wie man die gemeinsame Argon-Eisengruppe bezeichnen soll — ob mit VIII, mit 0 oder mit beiden Zahlen (s. z. B. Paneth[730])). v. Antropoff[731, 734]) forderte die Bezeichnung VIII, indem er diese Zahl nicht nur als Ordnungsnummer auffaßte, sondern ihr auch eine Bedeutung für eventuelle Edelgasverbindungen zuschrieb. Dieser Auffassung traten Danneel[732]) und Paneth[733]) entgegen. Wie Paneth hervorhebt, gehört die Nullwertigkeit der Edelgase zu den sichersten empirischen Tatsachen, und auch in den noch evtl. darstellbaren Edelgasverbindungen wäre eine Achtwertigkeit nicht zu erwarten. Daher kann man die Bezeichnung VIII nur als Ordnungsnummer gelten lassen, wobei man auf die Übereinstimmung zwischen Gruppennummer und Sauerstoffvalenz verzichtet, wie dieses in der „langperiodigen Tabelle", in der die Edelgase die 18. Gruppe einnehmen, von vornherein gemacht wird.

III. Edelgase als Vorbilder für den Bau chemischer Verbindungen.

Elektronentheorie der Valenz.

Sedgwick[722]) stellte sich im Jahre 1880 die Valenzbetätigung der Atome folgendermaßen vor: die Atome seien Kugeln; bei den negativen Elementen fehlen aber je nach der Valenzzahl ein oder mehrere Segmente; dagegen haben positive Elemente eine entsprechende Anzahl Erhebungen an der Atomoberfläche. Auf diese Weise ergänzen sich die positiven und negativen Atome zu vollständigen Kugeln. Aus diesen Spekulationen schloß Sedgwick auf die wahrscheinliche Existenz freier kugelförmiger Elemente — eben der Edelgase — deren Atomgewichte er richtig voraussagte.

Diese grobe Theorie enthält schon ein wesentliches Element der moderen Valenztheorie: die Valenzbetätigung wird gedeutet als Folge des Bestrebens, eine besonders symmetrische Konfiguration der Atombestandteile herzustellen, und die Edelgase werden als Vorbilder des zu erreichenden Zustandes erkannt.

Nachdem Helmholtz die Lehre vom elektrischen Charakter der Valenzkräfte in Beziehung zu dem von ihm und Stoney entdeckten „Elektron" gebracht, Abegg 1904/5 diese Lehre folgerichtig für die polaren anorganischen Verbindungen ausgebaut, und van den Broek auf Grund der Arbeiten von Thomson, Lenard und Rutherford die Anzahl der Elektronen im Atom festgelegt hatte, waren es besonders Kossel[735, 739]), Lewis[736]) und Langmuir[737, 738]), die eine modellmäßige Deutung der Valenz zu geben versuchten. Die Hypothesen von Lewis

und *Langmuir* waren derjenigen von *Kossel* analog, bedienten sich aber spezieller statischer Atommodelle, die sicher nicht aufrechterhalten werden können; die Theorie von *Kossel* ist dagegen an kein bestimmtes Modell gebunden.

Die Grundlage dieser Hypothese ist, daß die Valenzbetätigung eine Verwirklichung besonders stabiler (energiearmer) Elektronen-Konfigurationen bedeutet. Dabei müssen zwei Fälle unterschieden werden: entweder entsteht diese Konfiguration dadurch, daß „überflüssige" Elektronen (*Sedgwicks* „Segmente") zu andern Atomen mit „fehlenden" Elektronen hinüberwandern, und die entstehenden Atomionen ihre Energie durch elektrostatische Anziehung auf ein Minimum bringen; oder es bilden die Elektronen der an der Verbindung beteiligten Atome eine stabile Konfiguration um sämtliche Atomkerne. Diese beiden Grenzfälle der rein-heteropolaren und rein-homöopolaren Bindung sind durch manche Übergangsstufen miteinander verbunden.

Kossel hatte auch besonders auf die Rolle der „Edelgaskonfiguration" bei der Valenzbetätigung hingewiesen. Die Edelgase sind die einzigen „Vorbilder" bei der Valenzbetätigung der Elemente, die uns auch in freiem Zustand als neutrale Atome bekannt sind. Die Anordnung der Elektronen hängt nämlich nicht nur von ihrer *Zahl*, sondern auch von der *Kernladung* ab. Nur wenn diese Abhängigkeit nicht in Erscheinung tritt, ist die Elektronenkonfiguration z. B. eines einwertigen Ions identisch mit derjenigen des neutralen Nachbaratoms im periodischen System, also etwa diejenige des K^+ mit derjenigen des Ar. Bei den Elementen, die unmittelbar vor und hinter den Edelgasen stehen, ist dieser Fall verwirklicht. Wir haben allen Grund anzunehmen, etwa die negativen Ionen Si'''', P''', S'', Cl', das neutrale Atom Ar und die positiven Ionen $Ka^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sc^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ hätten alle eine und dieselbe Elektronenkonfiguration, die man passend als „Argonkonfiguration" bezeichnen kann. Die Valenz ist hier durch die Entfernung vom nächsten Edelgas im periodischen System bestimmt. Der wesentliche Unterschied zwischen den Ionen der eben angeschriebenen Reihe besteht in ihrer *Größe*: die von 14 (Si'''') bis 22 ($Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$) zunehmende Kernladung bedingt eine stetige Zusammenziehung des Elektronengebäudes, so daß die Reihe gilt:

$$Si'''' > P''' > S'' > Cl' > Ar > K^{\cdot} > Ca^{\cdot\cdot} > Sc^{\cdot\cdot\cdot} > Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot};$$

ähnliche Ungleichungen gelten in der Nähe der übrigen Edelgase.

Anders steht die Sache z. B. bei der Bildung von $Fe^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ usw. Auch hier müssen bestimmte stabile Elektronenkonfigurationen angestrebt werden; jedoch hängt hier die Konfiguration von der Kernladung ab, so daß z. B. $Cu^{\cdot}$ zwar dieselbe Elektronenzahl hat wie Ni, jedoch dies nicht als Vorbild bei der Bildung von $Cu^{\cdot}$ anzusehen ist. Diese Vorbilder sind vielmehr im neutralen Zustand unbekannt. Die Abhängigkeit der Elektronenanordnung von der Kernladung wird verständlich, wenn man sich erinnert, daß in den langen Perioden nach *Bohr* der Ausbau der vorher „unvollständigen" Elektronenschalen beginnt und dieses bedeutet ja nichts anderes, als daß die Reihenfolge, in der die Elektronen gebunden werden, hier eine andere wird als vorher in den kurzen Perioden, und zwar ändert sie sich hier von Atom zu Atom.

Daher bilden die „edelgasähnlichen" Ionen den einfachsten Fall im ganzen periodischen System. Die Bedeutung der Edelgaskonfiguration wird

noch dadurch erhöht, daß diese Konfiguration scheinbar die einzige ist, die nicht nur durch Elektronenabgabe, sondern auch durch Elektronenaufnahme (Bildung negativer Ionen, wie Cl′, O″ usw.) angestrebt wird.

Edelgasähnliche Ionen.

Am sichersten läßt sich die Kosselsche Theorie für den Fall der Bildung von freien Ionen durchführen. Wir können sie auf Gasionen, elektrolytische Ionen, Schmelzelektrolyte und auf feste Kristalle mit nachweisbaren Ionengittern anwenden. Es ergibt sich, daß alle Elemente, die in der nächsten Umgebung eines Edelgases stehen, bei der Ionenbildung die Edelgaskonfiguration anstreben. Wir können folgende Tabelle 103 von sicher „edelgasähnlichen" Ionen aufstellen:

Tabelle 103.

Edelgasähnliche Ionen.

	Negative Ionen	Positive Ionen
He-Typus	H′	Li^+, Be^{++}
Ne-Typus	O″, OH′, F′	Na^+, Mg^{++}, Al^{+++} NH_4^+, OH_3^+,
Ar-Typus	S″, SH′, Cl′	K^+, Ca^{++}, Sc^{+++}
Kr-Typus	S″, SeH′, Br′	Kb^+, Sr^{++}, In^{+++}
Xe-Typus	Te″, TeH′, J′	Cs^+, Ba^{++}, La^{+++}
Em-Typus	Po″	Ra^{++}

In dieser Tabelle sind außer „Atomionen" auch „Molionen" OH′, OH_3^+, NH_4^+, SH′ usw. verzeichnet; s. darüber S. 300.

Wenn die Kosselsche Theorie für die Bildung der freien Ionen ein klares Bild ergibt, wird die Lage sofort verwickelter, wenn die Ionen äußern Kräften unterworfen sind, die nicht gleichmäßig nach allen Seiten wirken, wie in Lösungen oder Kristallen, sondern einseitig sind und zur Molekelbildung führen. In der ursprünglichen Form seiner Theorie nahm Kossel auch hier das unveränderte Weiterbestehen von „edelgasähnlichen" Ionen innerhalb der Molekel an. Er ging sogar noch einen Schritt weiter und nahm die Existenz dieser Ionen auch in solchen Molekeln an, die keine Ionen in Lösung, Kristallgittern oder Schmelzfluß bilden. Es sollten also auch in Stoffen wie CCl_4, SF_6 usw. alle Bestandteile als edelgasähnliche Ionen vorhanden sein, die durch elektrostatische Anziehungen zusammengehalten werden. Mit dieser Auffassung lassen sich viele Tatsachen erklären; man kann sich aber leicht überzeugen, daß man bei ihrer konsequenten Durchführung zu unmöglichen Folgerungen kommt. So sollte C in CCl_4 und CH_4 verschiedene Polaritäten besitzen, und die Ersetzbarkeit von H durch Cl wäre vollkommen unverständlich. Die Änderung der physikalischen Eigenschaften in den Reihen wie NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4, PF_5, SF_6, wo auf typisch ionogene Verbindungen leicht flüchtige, nicht ionogene folgen, erklärt Kossel aus der Anzahl der „äußeren" Ionen, die sich im-

mer weniger „verzacken“ und immer fester gebunden werden; diese Erklärung läßt aber die ähnlichen Eigenschaften der niederwertigen Verbindungen wie PCl_3, SCl_2 usw. unerklärt, wie ja überhaupt bei fast allen niederwertigen Verbindungen der Elemente der V., VI., VII. Gruppe die Kosselsche Auffassung versagen muß. Daher tut man gut, die Vorstellung von „edelgasähnlichen Ionen“ auf diejenigen Fälle zu beschränken, wo das Vorhandensein dieser Ionen tatsächlich nachgewiesen werden kann.

Um von diesem Grenzfall weiter vordringen zu können, wurde hauptsächlich durch Fajans[740]) der Begriff der „Ionendeformation“ eingeführt. Man stellt sich vor, daß die primär entstehenden Kosselschen Ionen sich bei der Molekelbildung wechselseitig deformieren und sucht diese Deformationswirkungen halb theoretisch, halb empirisch zu präzisieren. Im Falle von z. B. gasförmigem Natriumchlorid wird diese Vorstellung sicher noch die reale Bedeutung einer ersten Näherung haben; bei weiterer Anwendung wird sie aber allmählich zu einer Rechenmethode, indem in der realen Molekel die Ionen nicht mehr als solche unterscheidbar werden; eine sichere Grenze zwischen den „polaren“ und „unpolaren“ („homöopolaren“) Molekeln wird sich kaum jemals angeben lassen.

Edelgasähnliche Molekeln.

Eine andere, quantitativ noch weniger ausgearbeitete Auffassung versucht, vom andern Ende, von der Seite der gänzlich unpolaren Verbindungen vorzudringen. Die Atomtheorie vermag noch so gut wie nichts über die genaue Struktur von unpolaren Verbindungen auszusagen; es ist aber nicht zu bezweifeln, daß das Charakteristische für diese Art von Verbindungen das Auftreten „gemeinsamer“ Elektronen ist, welche mehreren Atomkernen gleichmäßig angehören. Es ist nun denkbar, daß diese gemeinsamen Elektronen um die sich verbindenden Kerne eine Konfiguration annehmen, welche z. B. der „Edelgaskonfiguration“ ähnlich ist. Am einfachsten läßt sich diese Auffassung auf flüchtige Wasserstoffverbindungen, wie HCl, H_2S, NH_3, CH_4 usw. anwenden. Die Halogenwasserstoffe wurden noch von Kossel als typische polare Verbindungen behandelt; dieser Auffassung widerspricht aber das physikalische Verhalten dieser Stoffe, wie dieses besonders Hantzsch[742]) nachgewiesen hat. Nach Paneth und Rabinowitsch[743]) bilden alle flüchtigen Hydride eine einheitliche Familie, die Struktur des HCl muß also derjenigen des sicher unpolaren CH_4 analog sein. Verschiedene Überlegungen haben schon früher zur Auffassung geführt, daß die H-Kerne in diesen Verbindungen tief in das Elektronengebäude des hydridbildenden Atoms hineingezogen werden. Man kann also mit Hückel[744]) und Grimm[745]) annehmen, daß in diesem Fall nicht, wie bei der Ionenbildung, die Aufnahme eines Elektrons, sondern die Aufnahme eines ganzen H-Atoms zur „Nachbildung“ des Nachbarelements im periodischen System führt, so daß z. B. ein NH als „O-ähnlich“, ein NH_2 als „halogenähnlich“, ein NH_3 als „edelgasähnlich“ erscheint und ein NH_4 als „alkaliähnlich“ aufgefaßt wird, was in vielen Hinsichten dem tatsächlichen Verhalten dieser Radikale und Molekeln entspricht; OH_3^+, NH_4^+, und OH' werden zu „edelgasähnlichen Ionen“ (Tabelle 103).

Knorr[741]) hat eine solche Auffassung für CH_4 und seine Derivate entwickelt; und nach Paneth und Rabinowitsch[743]) müssen alle

flüchtigen Hydride derartige „edelgasähnliche Molekeln" besitzen. Die weitgehende Analogie zwischen den flüchtigen Hydriden und den flüchtigen Halogeniden, z. B. zwischen CH_4 und CCl_4, PH_3 und PCl_3, schließlich zwischen HCl und Cl_2, ließ darauf schließen, daß auch diese Verbindungen analog aufgebaut seien, also besonders stabile Elektronenkonfigurationen um alle an der Verbindung teilnehmenden Kerne besitzen; jedoch läßt sich über eine solche Anordnung und über ihren evtl. „edelgasähnlichen" Charakter noch nichts Genaueres aussagen. Jedenfalls müßte man, wenn man von der einen Seite z. B. mit dem KCl anfängt und die Reihe KCl—$CaCl_2$—$ScCl_3$—$SiCl_4$ mit der Methode der Ionendeformation untersucht, schließlich zur selben Konfiguration kommen, wie wenn man von Cl_2 ausgeht und die Reihe ClCl—SCl_2—PCl_3—$SiCl_4$ vom zweiten Standpunkte aus betrachtet.

3. Edelgasatome im elektrischen und magnetischen Feld.

Das Verhalten von Atomen im elektrischen Feld läßt sich elementar auch vom Standpunkt der Molekulartheorie deuten; es genügt anzunehmen, daß die Molekelkugeln leitend sind und sich im elektrischen Feld polarisieren. Andererseits muß aber von einem Atommodell, das aus einzelnen elektrischen Teilchen aufgebaut ist, gefordert werden, daß es die dielektrischen Eigenschaften, die nunmehr auf einer gegenseitigen Verschiebung des Schwerpunkts der negativen und der positiven Ladung im Atom unter Einfluß eines äußern Feldes beruhen, quantitativ richtig wiedergibt.

Anders steht es mit dem Magnetismus der Atome. Wenn man jeden Magnetismus auf bewegte Elektrizität zurückführen will, so muß man, um die Erscheinungen des Para- und Diamagnetismus zu erklären, Kreisströme im Innern des Atoms annehmen. Der Magnetismus führt also unmittelbar auf die Vorstellung vom Aufbau des Atoms aus bewegten elektrischen Ladungen.

Die klassische Wellentheorie des Lichtes führt zur Folgerung, daß die Wechselwirkung des Atoms mit dem Lichte — also Brechung und Dispersion — nichts anderes ist als eine Reaktion auf ein sehr rasch periodisch veränderliches elektrisches und magnetisches Feld. Die Reaktion des Atoms auf konstante Felder wird dann zu einem Grenzfall seiner Reaktion auf Lichtwellen, der einer unendlichen Wellenlänge entspricht. Unter Vernachlässigung der magnetischen Wirkung kommt man auf diese Weise zur Maxwellschen Gleichung $n_\infty = \sqrt{\varepsilon}$, wo n_∞ den Brechungsindex für die „Wellenlänge unendlich" und ε die Dielektrizitätskonstante bedeutet.

I. Magnetische Eigenschaften der Edelgase.

Experimentelle Ergebnisse.

Es liegen nur wenige experimentelle Arbeiten über den Magnetismus der Edelgase vor; es sind dies alte Messungen von Tänzler[746]), sowie neuere von Wills und Hector[750]), Hector[751]) und Lehrer[751a]). Außerdem bestimmte Také Soné[747]) die magnetische Suszeptibilität des Argons aus derjenigen des reinen und des atmosphärischen Stickstoffs.

Die Ergebnisse stimmen insofern überein als die untersuchten Edelgase (Helium, Neon, Argon) in allen Fällen diamagnetisch befunden wurden, d. h. ihre Suszeptibilität $\varkappa$ ist kleiner als 1. Die absoluten Größen der Suszeptibilität wurden dagegen sehr verschieden bestimmt, wie Tabelle 104 zeigt.

Tabelle 104.

Experimentelle Bestimmungen der magnetischen Suszeptibilität (ϰ) der Edelgase.

	Beobachter	Jahr	ϰ für 1 ccm bei 0° und 760 mm Druck
He	Tänzler[746])	1907	$-0{,}00175 \cdot 10^{-6}$
	Wills und Hector[750])	1924	– 0,00008 „
	Hector[751])	1925	– 0,000075 „
Ne	Hector[751])	1925	$-0{,}000277 \cdot 10^{-6}$
Ar	Tänzler[746])	1907	$-0{,}0095 \cdot 10^{-6}$
	Také Soné[747])	1920	– 0,0104 „
	Hector[751])	1925	– 0,0007 „
	Lehrer[751a])	1926	– 0,00088 „

Man sieht aus Tabelle 104, daß die neueren Messungen 20 mal kleinere Werte ergeben haben als diejenigen von Tänzler. Die Richtigkeit der kleineren Werte wird durch theoretische Überlegungen gestützt. Im Sinne der Langevinschen Theorie bedeutet Paramagnetismus das Vorhandensein eines magnetischen Moments im Atom als Ganzen (Atome sind kleine Magnete); in den diamagnetischen Stoffen kompensieren sich dagegen die von einzelnen Elektronen erzeugten Momente gegenseitig, so daß das Atom als Ganzes unmagnetisch wird. Die Wirkung des äußern magnetischen Feldes auf ein solches unmagnetisches Atom müßte direkt bestimmt werden durch die Größe $\Sigma \overline{er^2}$, wo e die Ladung der umlaufenden Teilchen (Elektronen) und $\overline{r^2}$ das mittlere Quadrat ihres Abstands vom Umlaufszentrum (Kern) bedeutet. Man kann also aus ϰ den mittleren Atomradius $\overline{r}$ berechnen. Pauli[748]) bemerkte schon vor den Messungen von Wills und Hector, daß man aus den Daten Tänzlers (mit den gaskinetischen verglichen) viel zu hohe Atomradien berechnet. Nach den S. 298 erwähnten Größenbeziehungen müßte die Suszeptibilität der Edelgasatome in der Mitte zwischen derjenigen der positiven und der negativen edelgasähnlichen Ionen liegen. Joos[749]) hat durch Interpolation aus den Suszeptibilitäten der Halogen- und der Alkaliionen diejenigen der Edelgase berechnet und Werte gefunden, die mit den später von Wills und Hector gemessenen gut übereinstimmen. Crow[750a]) hat neuerdings die Interpolation auch auf Kr und X ausgedehnt (mit Hilfe von $RbBr_2$ und CsJ_2). In folgender Tabelle 105 vereinigen wir die wahrscheinlichsten Werte der Suszeptibilitäten für alle Edelgase:

Tabelle 105.

Wahrscheinlichste Werte der magnetischen Suszeptibilität der Edelgase $\varkappa \cdot 10^{-10}$ für 1 ccm bei 0° und 1 Atm.

He (gef.)	Ne (gef.)	Ar (gef.)	Kr (ber.)	X (ber.)	Ra Em
– 0,75	– 2,77	– 7,5	– 13,1	– 16,2	?

Theoretisches über den Magnetismus der Edelgase.

Wenn man den Magnetismus der Atome nur durch den Elektronenumlauf um den Kern erzeugt denkt, so kann man, wie schon oben erwähnt,

aus der Suszeptibilität die Summe $\Sigma\overline{er^2}$ und daraus (mit $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ el. st. Einh.) $\Sigma\bar{r}$ berechnen. Man erhält so z. B. für das Helium aus den Daten von Hector $\Sigma\overline{er^2} = 3{,}26 \cdot 10^{-26}$ und unter Annahme von zwei gleichgroßen Kreisbahnen $\bar{r} = 0{,}58 \cdot 10^{-8}$ cm, also eine für den mittleren Atomradius durchaus plausible Zahl. Für die übrigen Edelgase ist die Berechnung verwickelter, da hier verschiedene Bahnen an der Erzeugung des Diamagnetismus teilnehmen. Cabrera[750b]) hat unter sehr vereinfachten Voraussetzungen, durch Einteilen der Elektronen in Gruppen gemäß der Bohrschen Auffassung des periodischen Systems, die Radien der äußersten Bahngruppe aus der Suszeptibilität für alle Edelgase berechnet. Folgende Tabelle 106 enthält die Ergebnisse (vgl. Tabelle 151).

Tabelle 106.

Radien der äußeren Elektronenbahnen in den Edelgasatomen, berechnet aus der Suszeptibilität (in Ångström-Einheiten).

He	Ne	Ar	Kr	X	Ra Em
0,57	0,54	0,85	1,03	1,44	

Die modellmäßige Erklärung des Diamagnetismus der Edelgase, speziell des Heliums, bereitet aber Schwierigkeiten. Ähnliches gilt für die modellmäßige Deutung anderer atomarer magnetischer Eigenschaften (Zeemann-Effekt, magneto-mechanische Effekte), und diese Tatsache hat zur Abänderung der oben angenommenen einfachen Deutung des Zustandekommens des atomaren Magnetismus geführt.

Wenn wir uns nämlich ein He-Atom vorstellen, so kann dieses nur diamagnetisch sein, wenn beide Elektronen in ein- und derselben Ebene in verschiedenem Sinne auf gleichen Bahnen umlaufen; nur dann heben sich die Momente auf. (Dies ist z. B. im bekannten Bohrschen He-Modell mit „gekreuzten" Bahnen [S. 238] nicht der Fall; zur Erklärung des Diamagnetismus mußte Bohr daher die sehr unwahrscheinliche Hilfsannahme machen, daß das He-Atom, obwohl es ein magnetisches Moment besitzt, sich im Felde mit dem Moment stets senkrecht zur Feldrichtung einstellt, so daß die Wechselwirkung zwischen Feld und Moment gleich Null wird.) Ein Heliummodell, das diesen Voraussetzungen genügt, zu konstruieren, ist nicht gelungen (vgl. das Sommerfeldsche Modell auf S. 240). Eine formale Deutung des Diamagnetismus des Heliums, die gleichzeitig auch die übrigen Schwierigkeiten bei der Deutung der magnetischen Eigenschaften des Atoms löst, und auf der Vorstellung des in sich rotierenden Elektrons beruht, ist schon S. 240 angegeben. Ein solches Elektron muß ein eigenes Moment besitzen. Der Magnetismus des Atoms hat also zwei Ursachen: erstens den Umlauf der Elektronen um den Kern und zweitens die Rotation der Elektronen um ihre eigene Achse. Nach S. 202 schreibt man den s-Bahnen der Elektronen die Quantenzahl $l = 0$ zu, d. h. man setzt ihren Bahnimpuls gleich Null; dann ist aber auch ihr magnetisches Moment gleich Null. Im Helium befinden sich beide Elektronen auf s-Bahnen; der gesamte Magnetismus stammt also von den rotierenden Elektronen und wenn diese im entgegengesetzten Sinne rotieren, so wird das Atom als Ganzes diamagnetisch.

Analog muß also der Diamagnetismus der übrigen Edelgase darauf beruhen, daß sich die magnetischen Momente der rotierenden Elektronen ebenso wie diejenigen ihrer Umlaufsbahnen zu der Resultierenden Null addieren.

Die Berechnung des mittleren Atomradius $\bar{r}$, wie sie oben ausgeführt wurde, wäre nach dieser Vorstellung nur größenordnungsmäßig zulässig.

Über die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität der Edelgase mit Hilfe der Heisenberg-Schrödingerschen Quantenmechanik s. van Vleck[751d]) und Pauling[751e]).

II. Dielektrizitätskonstante der Edelgase.

Die Dielektrizitätskonstante ist nur beim Helium direkt bestimmt worden.

Am gasförmigen Helium liegt eine Messung von Hochheim[751b]) vor. Er fand (für 0° und 760 mm Hg)

$$\varepsilon = 1{,}000068 \mp 0{,}000004.$$

Am flüssigen Helium wurde ε von Kamerlingh-Onnes und Wolfke[751c]) gemessen. Sie fanden:

$$\varepsilon = 1{,}048 \pm 0{,}001.$$

Eine Berechnung der Dielektrizitätskonstanten kann auf Grund der Maxwellschen Grenzbeziehung

$$n_\infty = \sqrt{\varepsilon}$$

ausgeführt werden, wo n_∞ den auf unendlich lange Wellen extrapolierten Brechungsindex bedeutet. Mit den weiter unten (S. 310) abgeleiteten Werten von n_∞ ergibt sich auf diese Weise:

Tabelle 107.

Dielektrizitätskonstante der Edelgase (berechnet für 0°, 760 mm Hg).

	n_∞	ε
He	1,000 034 65	1,000 0693
Ne	1,000 066 64	1,000 133
Ar	1,000 277 53	1,000 555
Kr	1,000 418 50	1,000 837
X	1,000 681 76	1,001 36
Em	1,000 92	1,001 84

v. Vleck[751d]) berechnet auch die Dielektrizitätskonstante des Heliums auf Grund der Heisenberg-Schrödingerschen Atommechanik.

Berechnung des Molekularvolumens aus der Dielektrizitätskonstante.

Die dielektrischen Eigenschaften lassen sich in gewissem Umfang auch ohne die Vorstellung vom Atomaufbau aus Elektronen und Kernen, auf Grund des im nächsten Teil (S. 338) benutzten Atommodells der kine-

tischen Molekulartheorie verstehen. Es genügt, anzunehmen, daß die homogene, isotrope Molekularkugel elektrisch leitend ist und sich daher in einem äußern Feld polarisiert. Die Größe der Polarisation hängt dann nur vom Durchmesser der leitenden Kugel ab; aus der Dielektrizitätskonstante ε kann das Eigenmolvolumen V bzw. der Molekulardurchmesser σ berechnet werden. Die Beziehung lautet einfach

$$V = N_L \pi \frac{\sigma^3}{6} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \text{ also ungefähr gleich } \frac{\varepsilon - 1}{3}.$$

Wenn man statt ε den Berechnungsindex n_∞ einführt ($\varepsilon = n_\infty^2$), so folgt, da n_∞ nur wenig von 1 verschieden ist

$$n_\infty - 1 = \tfrac{3}{2} V = \tfrac{1}{4} N_L \pi \cdot \sigma^3$$

oder

$$\sigma = 3{,}61 \sqrt[3]{n_\infty - 1} \cdot 10^{-7}.$$

Die auf diese Weise berechneten Molekulardurchmesser sind in Tabelle 108 angegeben; die Werte stimmen praktisch mit den von Rudorf[1230]), Heydweiller[1232]), Eucken[1248]), Ramsay und Rudorf[B]) (S. 19—20) und Jeans[1240]), S. 332, berechneten überein.

Tabelle 108.

Molekulardurchmesser σ, berechnet aus dem Brechungsindex n_∞ in Ångström.

He	Ne	Ar	Kr	X	Ra Em
1,17	1,47	2,36	2,71	3,19	3,52

Einen Vergleich dieser Zahlen mit den gaskinetisch berechneten findet sich auf. 370 (Tabelle 151).

4. Edelgasatome und Lichtwellen.

Im Abschnitt 1 dieses Teiles wurde die Wechselwirkung zwischen den Edelgasatomen und denjenigen Lichtwellen besprochen, die von den Edelgasatomen emittiert werden, d. h. deren Energiequant $h\nu$ genau einem möglichen Quantensprung des Atoms entspricht. Im vorliegenden Abschnitt soll kurz das Material über die Wechselwirkung der Edelgasatome mit Lichtstrahlen aller möglichen Wellenlängen zusammengestellt werden.

Wir werden dabei „langwelliges" und „kurzwelliges" Licht unterscheiden. Unter „langwelligem" verstehen wir dasjenige Licht, dessen Energiequant kleiner ist als dem kleinsten möglichen Quantensprung des betreffenden Atoms in seinem Normalzustand entspricht; dieses Licht kann vom normalen unangeregten Atom in keinem Fall absorbiert werden. Für die Edelgase, deren Absorptionslinien im extremen Ultraviolett — zwischen 500 Å (He) und 1200 Å (X) — liegen, ist also das gesamte sichtbare Licht „langwellig".

Hinter der ersten Absorptionslinie folgt dann ein Gebiet diskontinuierlicher Absorption — z. B. beim Helium zwischen 584 Å (Resonanzlinie) und 502 Å (Grenze der Absorptionsserie) — und darauf anschließend dasjenige Gebiet, das wir hier als „kurzwellig" bezeichnen. Jede Wellenlänge in diesem Gebiet kann vom Atom absorbiert werden (kontinuierliche Absorption), indem ein oder mehrere Elektronen des Atoms abgerissen werden und die überschüssige Lichtenergie den Elektronen als kinetische Energie mitgeteilt wird (Photoionisation).

I. Langwelliges Licht.

Eine dauernde Wirkung solchen Lichtes auf die Atome kommt nach der Quantentheorie nicht in Frage (wenn man von der Impulsübertragung auf das Atom als Ganzes, also vom Lichtdruck, absieht).

Wirkung der Edelgasatome auf das Licht.

Diese Wirkung wird bis jetzt am einfachsten durch ein klassisch-wellentheoretisches Bild beschrieben, indem man im Atom die Anwesenheit eines oder einer Gruppe von elastisch gebundenen Elektronen annimmt, die durch die auffallende Lichtwelle in Mitschwingung versetzt werden.

1. **Brechung und Dispersion.** Die Brechung wird im folgenden, wie üblich, nicht durch den Brechungsindex n, sondern durch die Refraktion $n-1$ charakterisiert, da n vom Druck und von der Temperatur abhängig ist, während $n-1$ bei den Gasen nur von der Dichte abhängt, und zwar ihr proportional ist, so daß die spez. Refraktion $R = \frac{n-1}{\rho}$ zu

einer charakteristischen, druck- und temperaturunabhängigen Konstante wird. Zum Vergleich der Refraktionen verschiedener Gase verwendet man die Molrefraktion

$$(1) \qquad R_M = \frac{n-1}{\rho} M \quad (M = \text{Molekulargewicht}),$$

d. h. man vergleicht die durch gleiche Molekelzahl verursachte Refraktionen. Bei den Gasen ist aber M proportional ρ, so daß man zum Vergleich verschiedener Gase einfach den Ausdruck $(n-1)$, bezogen auf gleichen Druck und Temperatur, also etwa $(n-1)$ bei 0^0 und 760 mm, angeben kann.

Als absolute Molrefraktion bezeichnet man aus theoretischen Gründen den Ausdruck

$$(2) \qquad R_M = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad \text{(Lorenz-Lorentzsche Formel)},$$

der für Gase, wo n nur wenig von 1 verschieden ist, in

$$(3) \qquad R_M = \frac{2}{3}(n-1) \cdot \frac{M}{\rho}$$

übergeht, also von der empirisch als druck- und temperaturunabhängig gewählten Konstante (1) nur um den Faktor $^2/_3$ verschieden ist.

Für die Abhängigkeit der Refraktion von der Wellenlänge λ (Dispersion) werden im folgenden entweder die empirische Gleichung von Cauchy

$$(4) \qquad n-1 = a\left(1+\frac{b}{\lambda^2}\right)$$

oder die theoretische, auf der eingangs erwähnten klassischen Vorstellung fußende Formel von Sellmeier

$$(5) \qquad n-1 = \frac{C}{\nu_0^2 - \nu^2}$$

benutzt. Während a und b in (4) empirische Konstanten sind, haben C und ν_0 in (5) theoretische Bedeutung, insbesondere ist ν_0 die Eigenfrequenz des „Dispersionselektrons" im Atom. $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (c = Lichtgeschwindigkeit) ist die Schwingungszahl des auffallenden Lichtes. Wenn das Atom mehrere Dispersionselektronen mit verschiedenen Eigenfrequenzen besitzt, so muß der Ausdruck (5) über alle ν_0 summiert werden.

Für $\lambda = \infty$ $(\nu = 0)$ ergibt (4)

$$(4\,a) \qquad n_\infty - 1 = a$$

und (5)

$$(5\,a) \qquad n_\infty - 1 = \frac{C}{\nu_0^2}.$$

Der Grenzwert des Brechungsindex n für unendliche Wellen (n_∞), muß nach der Maxwellschen Theorie der Gleichung

$$(6) \qquad n_\infty^2 = \varepsilon \quad (\varepsilon = \text{Dielektrizitätskonstante})$$

annähernd genügen; nur für dieses n_∞ gilt eigentlich, der Ableitung nach, die Formel (2).

Die ersten Bestimmungen der Brechung in den Edelgasen durch Rayleigh[57]) und Ramsay und Travers[58, 59, 60]) bezogen sich auf das Verhältnis der Refraktion des Edelgases zu derjenigen der Luft. Es ergab sich (für weißes Licht):

	He	Ne	Ar	Kr	X
$\frac{(n-1)_{0°,760}\ \text{(Edelgas)}}{(n-1)_{0°,760}\ \text{(Luft)}} =$	0,1238	0,2345	0,968	1,449	2,364

Das Brechungsvermögen des Heliums und Neons ist also sehr gering. 1908—13 wurde die Brechung in den Edelgasen in einer Reihe spezieller Arbeiten untersucht:

Burton[1158]) – He, Ar
Scheel und Schmidt[1162]) – He
Herrmann[1161]) – He
Ahrberg[1165]) – Ar
Cuthbertson und Metcalfe[1159]) – He
C. und M. Cuthbertson[1160]) – Kr, X
C. und M. Cuthbertson[1163]) – Ne
C. und M. Cuthbertson[1166]) – Ar
Porter und Cuthbertson[1164]) – RaEm

Über Messungen an Gemischen vgl. Ramsay und Travers[1157]) ($He + H_2$) und Valentiner und Zimmer[1168]) ($He + H_2 + Ne$).

Wir geben in folgender Tabelle 109 nur die Ergebnisse von Cuthbertson wieder, da seine Arbeiten sich auf alle Edelgase erstreckten. Die Arbeit von Scheel und Schmidt ergab für Helium im sichtbaren Gebiet überhaupt keine Dispersion. Herrmann fand dagegen eine viel stärkere Dispersion als Cuthbertson.

Tabelle 109.

Refraktion in Edelgasen nach Cuthbertson $R = (n - 1)_{0°,760} \cdot 10^8$.

$\lambda =$	4799,8	5085,8	5209,1	5460,7	5769,5	5790,5	6438,5	6707,85
He	3504	3499	3498	3495	3492	3492	3486	
Ne	6731	6723	6721	6716	6711	6711	6702	
Ar	28382	28306	28280	28230	28173	28173	28087	
Kr	43181	43034	42978	42874	42765	42761	42580	42533
X	71285	70925	70790	70549	70290	70275	69870	69730
Em				92000				

Der Wert für die RaEm hat nur die Bedeutung eines ungefähren Minimalwertes.

In der folgenden Tabelle 110 werden die Ergebnisse der Extrapolation von $n - 1$ auf $\lambda = \infty$ und der Berechnung von R_M aus obigen Daten (vgl. die Zusammenstellungen von Cuthbertson[1167]) und Heydweiller[1170])) wiedergegeben.

Der Brechungsindex für die Schwingungszahl ν ergibt sich aus den Zahlen der Tabelle 110 durch Einsetzen von C, ν_0^2 und ν in die Sellmeiersche Formel (5) S. 308 (unter Annahme einer einzigen Eigenfrequenz). Die Daten der Tabelle 109 werden auf diese Weise gut wiedergegeben. Die in Spalte 5 vorgenommene Extrapolation auf $\lambda = \infty$ kann aber nicht sehr genau sein, da die Sellmeiersche Formel, wie weiter unten zu sehen ist, sich z. B. beim Argon nur über kleine Wellenlängenbereiche bewährt. Die Zahlen der Spalte 6 sind aus denen der Spalte 5 durch Multiplikation mit

Tabelle 110.

Berechnung von $n_\infty - 1$ und R_M aus den Daten von Cuthbertson nach der Sellmeierschen Formel.

	Konstanten der Sellmeierschen Formel $C \cdot 10^{-27}$	$\nu_0^2 \cdot 10^{-27}$	$\lambda = \frac{c}{\nu_0}$	$(n_\infty - 1)_{0^\circ,760} = \frac{C}{\nu_0^2}$	$R_M = \frac{2}{3}\frac{(n_\infty - 1)M}{\varrho}$	R_M nach Wasastjerna	n_∞ für flüss. Edelgas n. Rudorf
1	2	3	4	5	6	7	8
He	1,21238	34991,7	507 Å	$3465 \cdot 10^{-8}$	0,518	–	1,03
Ne	2,59326	38916,2	481	6664 „	0,996	1,01	–
Ar	4,71632	17008,9	726	27753 „	4,143	4,23	1,23
Kr	5,3447	12767,9	840	41850 „	6,257	6,42	1,26
X	6,1209	8977,87	1001	68176 „	10,19	10.56	1,46
Em				(92000)	(13,75)		

$\frac{2}{3} \cdot 22{,}42 \cdot 10^3$ entstanden, da das Verhältnis Mol-Gew./Norm. Dichte = Mol. Vol. für alle Gase 22,42 l beträgt. (Es ist also die Gültigkeit der idealen Gasgesetze vorausgesetzt; einen Versuch, die Abweichungen davon zu berücksichtigen, s. bei Jones und Partington[1171])). Die Spalte 7 enthält die R-Werte, die Wasastjerna[1173]) aus denjenigen der edelgasähnlichen Ionen interpoliert hatte. Cuthbertson[1167]) weist darauf hin, daß sich die Werte von R_M in der Reihe der Edelgase wie 1:2:8:12:20 verhalten, und zeigt das Vorhandensein ähnlicher Beziehungen in den Nachbargruppen des periodischen Systems.

Rudorf[1230]) hat mit Hilfe der Lorenz-Lorentzschen Gleichung $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\rho} = R_M$ aus den R_M-Werten der Spalte 6 die Brechungsindices der flüssigen Edelgase (beim Siedepunkt) berechnet, da diese Gleichung $\left(\text{zum Unterschied von } \frac{2}{3}(n-1)\frac{M}{\rho}\,!\right)$ für alle Aggregatzustände gültig sein sollte, und erhielt so die Zahlen der Spalte 8 (die Dichte des flüssigen Neons war ihm noch unbekannt). (Es ist aber zu erwarten, daß die Gleichung beim Helium versagen wird.)

Die Prüfung der Maxwellschen Beziehung (6) ergibt beim Helium, wo n_∞ und ε unabhängig voneinander bestimmt sind, ein befriedigendes Resultat:

$\varepsilon = 1{,}000068$ (S. 305) daraus $n_\infty = 1{,}000034$, während experimentell

$$n_\infty \text{ (Tab. 110)} = 1{,}00003465$$

und rechtfertigt damit die umgekehrte Berechnung von ε aus n_∞ für die übrigen Edelgase (Tabelle 107, S. 305).

Später ist die Brechung im Helium von Koch[1169]) im Ultraviolett und neuerdings dieselbe Größe im Argon von Rusch[1172]) und Quarder[1175]) im weiten Wellenlängegebiet untersucht worden. Tabelle 111 gibt die Resultate Kochs wieder.

Tabelle 111.

Refraktion von Helium nach Koch (Ultraviolett).

$\lambda =$	2379 Å	2577 Å	2858 Å	3705 Å	4109 Å
$(n-1)_{0^\circ,760} \times 10^8 =$	3625	3596	3576	3531	3514

Tabelle 112 enthält schließlich die Resultate von Rusch und Quarder.

Tabelle 112.
Refraktion von Argon nach Rusch und Quarder.

λ in Å	$(n-1)_{0^\circ, 760} \cdot 10^8$	λ in Å	$(n-1)_{0^\circ, 760} \cdot 10^8$	λ in Å	$(n-1)_{0^\circ, 760} \cdot 10^8$
2441,625	30 378	4275,131	28 634		
2492,142	30 280	4651,130	28 499	5 700,249	28 255
2618,381	30 038	5105,551	28 379	5 782,158	28 247
2766,388	29 811	5153,226	28 367	5 790,5	*28 277
2824,375	29 714	5218,170	28 350	6 563,0	*28 176
2961,177	29 550	5461,0	*28 338	67 632	*27 780
3349,287	29 162	5679,5	*28 282	(6,7 μ)	

Die mit * bezeichneten Werte sind von Rusch, die übrigen von Quarder. Für die Dispersion gibt Rusch die Darstellung:

$$(n-1)_{0^\circ, 760\,\mathrm{mm}} = \frac{4{,}216 \cdot 10^{27}}{15\,177 \cdot 10^{27} - \nu^2}, \text{ daraus } (n-1)_\infty = 2778_0 \cdot 10^{-8};$$

Quarder dagegen nach Cauchy (4):

$$(n-1)_{0^\circ, 760} \cdot 10^7 = 2778{,}26 + \frac{15{,}58 \cdot 10^8}{\lambda^2}, \text{ also } (n-1)_\infty = 27\,782{,}6 \cdot 10^{-8}.$$

Die Werte von $(n-1)_\infty$ stimmen gut untereinander und mit denen von Cuthbertson (Tabelle 110) überein. Jedoch zeigt Rusch, daß die Konstanten der Sellmeierschen Gleichung verschieden ausfallen, je nachdem man bei ihrer Berechnung die Messung an der infraroten Linie 6 μ mitverwendet oder nicht; d. h. diese Gleichung vermag mit Sicherheit nur einen verhältnismäßig engen Wellenbereich wiederzugeben.

In Tabelle 110 sind nach der Sellmeierschen Formel unter Annahme einer einzigen Eigenfrequenz der Elektronen im Atom diese Frequenzen für die verschiedenen Edelgase berechnet (Spalte 4). Man sieht, daß die so erhaltenen Wellenlängen ziemlich gut mit denen der wahren Absorptionslinien der Edelgase übereinstimmen. Nur beim Neon ist die Abweichung größer. Cuthbertson[795 b]) meinte bei seinen Versuchen über die Absorption im extremen Ultraviolett (S. 229, 255, 273 und 277), auch die nach Tabelle 110 vorhandene Ausnahmestellung des Neons in der Reihe der Edelgase bestätigt zu haben, indem die Absorption im Neon bei noch kleineren Wellenlängen einsetzen sollte als in Helium. Nach den Seriensystemen und den bekannten Ionisierungsspannungen der beiden Gase (die ja den Grenzen der Absorptionsserien proportional sind, S. 195) muß aber dieser Befund irrtümlich sein; die Ursache liegt wohl in der Unvollkommenheit der von Cuthbertson angewandten Methoden der Absorptionsbestimmung (s. etwa S. 273).

Die Konstante C der Sellmeierschen Formel steht physikalisch in Beziehung mit der Anzahl der „Dispersionselektronen" im Atom. Über die Berechnung dieser Anzahl und eine einfache mathematische Beziehung zwischen ihr und dem Refraktionsvermögen des Edelgases s. Cuthbertson[1177 a]).

Bezüglich der Aufstellung einer quantentheoretischen Dispersionsformel und ihrer Anwendung auf die Edelgase muß auf die Arbeiten von Ladenburg und Reiche[1174]) und Ladenburg[1177]) verwiesen werden.

2. **Anomale Dispersion.** In der Nähe ihrer Absorptionslinien zeigen bekanntlich alle Stoffe die sogen. anomale Dispersion; die Gl. (4) oder (5) verlieren dort ihre Gültigkeit. In unangeregten Edelgasen könnte diese Erscheinung erst im extremen Ultraviolett auftreten. Nach S. 229, 256 und 273 können aber elektrisch angeregte Edelgasatome auch viele sichtbare Linien ihres Spektrums absorbieren; sie müssen unter diesen Umständen auch in der Nähe dieser Linien die Erscheinung der anomalen Dispersion zeigen. Eine solche konnte von Ladenburg, Kopfermann und Carst[1176]) tatsächlich beobachtet werden. Beim He ist der Effekt im Sichtbaren an der D_3-Linie am stärksten, beim Ne an der Linie λ 6402, die (Tabelle 88, S. 256) zum metastabilen $2s_5$-Zustand führt; dagegen tritt an den zum nicht-metastabilen $2s_2$-Zustand führenden Linien anomale Dispersion erst bei viel höherer Stromdichte auf. Vgl. die Beobachtungen von McCurdy und Bramley[1176a]).

3. **Zerstreuung.** Die Zerstreuung des Lichts in einer Edelgasschicht ist von Strutt[1178, 1181, 1182]) und Cabannes[1179, 1180]) untersucht worden. Die klassische Theorie fordert für das unter 90° gestreute Licht eine mit $(n-1)^2$ proportionale Intensität und eine vollständige lineare Polarisation. Strutt[1178]) fand im Helium die erste Folgerung bestätigt; für die Polarisation fand er zuerst einen viel zu niedrigen Wert (Intensitätsverhältnis des parallel zur Einfallsrichtung schwingenden Lichtes zu dem senkrecht dazu schwingenden gleich 0,42:1); spätere Versuche von ihm (unter dem Namen „Lord Rayleigh" [1182])) zeigten aber, daß dieses Verhältnis jedenfalls kleiner als 0,065:1 ist. Ebenso fand Strutt[1178]) im Argon für das Verhältnis $\parallel : \perp$ zuerst 0,032:1; während spätere Versuche von ihm (Rayleigh[1181, 1182])), sowie von Cabannes[1179, 1180]) eine noch viel vollständigere Polarisation ergaben (0,991 nach Rayleigh[1181]), $>$0,985 nach Cabannes[1179, 1180])). Nach Rayleigh läßt sich aus der Intensität der gestreuten Strahlung die Anzahl der streuenden Teilchen berechnen. Diese Methode der Bestimmung der Loschmidtschen Zahl konnte früher nur durch Beobachtungen der blauen Himmelsfarbe praktisch durchgeführt werden. Die Versuche von Strutt und Cabannes haben zuerst die Erscheinung im Laboratorium reproduziert. Cabannes[1180]) berechnet aus seinen Versuchen $N_L = 6{,}90 \cdot 10^{23}$. Diese plausible Zahl zeigt, daß das in der klassischen Rechnung angewandte Modell — ein einziges isotrop-elastisch gebundenes Elektron in jedem Atom — die Eigenschaften des Ar-Atoms in dieser Hinsicht gut wiedergibt.

II. Kurzwelliges Licht.

Als kurzwelliges Licht nach der Definition von S. 307 kommt für die Edelgase praktisch bis jetzt nur Röntgenstrahlung in Betracht.

Wirkung der Röntgenstrahlung auf die Edelgasatome.

Primär besteht hier der Vorgang darin, daß ein Elektron aus einer der inneren Elektronenschalen des Atoms hinausgerissen und der Strahl absorbiert wird. Je nach der Größe des Energiequants des Lichtes erhält das freigemachte Elektron eine kleinere oder größere Geschwindigkeit (Photoeffekt an Edelgasatomen, Erzeugung sekundärer Kathodenstrahlen). Die im Atom zurückgebliebene Lücke wird durch das Hinunterfallen

eines Elektrons aus einer der weiter außen gelegenen Schalen unter Emission der charakteristischen Röntgenstrahlung des Atoms ausgefüllt. (Röntgenfluoreszenz). Die Intensität des Röntgenfluoreszenz in verschiedenen Gasen, u. a. im Helium, wurde von Crowther[1183]) untersucht; er fand sie dem Atomgewicht proportional. Auger[1185—1186 d]) untersuchte den Vorgang näher nach der Wilsonschen Nebelstrahlmethode. Er machte Angaben über die Richtung der erzeugten Photoelektronen[1185]); der größte Teil wird etwa senkrecht zum einfallenden Strahl derart emittiert, als ob die Elektronen der Richtung des elektrischen Vektors im Strahl gehorchten. Theoretisches zu der Verteilung der Photoelektronen um diese Vorzugsrichtung s.[1186 a, b]). Des weiteren machte Auger[1185, 1186, 1186 c, d]) die Beobachtung, daß manchmal zwei oder sogar drei Photoelektronen verschiedener Reichweite auf einmal erzeugt werden; die Versuche wurden an Ar, Kr und X ausgeführt. Er erklärte den Vorgang so, daß die Fluoreszenzstrahlung noch vor Verlassen des Atoms in einer höheren Schale wieder absorbiert wird, wobei ein zweites Elektron freigemacht wird usw. Diese „tertiären" Strahlen hatten keine Vorzugsrichtung mehr[1186 b]). Es zeigte sich, daß die Wahrscheinlichkeit für eine „Selbstabsorption" in Ar am größten, in X am kleinsten ist. Folgende Zahlen zeigen die Ausbeute an Fluoreszenzstrahlung, d. h. den Bruchteil der Absorptionen, die zu Ausstrahlungen führen (während der Rest zu einem zweiten, dritten usw. Photoeffekt im selben Atom verbraucht wird).

	Ar	Kr	X
K-Schale	0,07	0,5	0,7
L-Schale	—	—	0,25

Man sieht, daß die Strahlung um so leichter aus dem Atom entweicht, je härter sie ist.

Versuche über die Photoionisation des Neons und Argons durch eigene Strahlung hat Mohler[1186 e]) ausgeführt.

Über die Härteveränderung der Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Argon s. C. und A. Lindemann[1184]).

5. Edelgasatome und Korpuskularstrahlen.

Im Abschnitt 1 wurde ausführlich die Bestimmung derjenigen Elektronengeschwindigkeiten beschrieben, die gerade zur Anregung von Quantensprüngen in Edelgasatomen ausreichen. Jetzt sollen kurz die Vorgänge beim Zusammentreffen von Elektronen- und Ionenstrahlen mit Edelgasatomen allgemein für alle Geschwindigkeiten besprochen werden. Diese Vorgänge können von zwei Standpunkten aus untersucht werden. Man kann a) nach der Wirkung der Atome auf die Strahlen und b) nach der Wirkung der Strahlen auf die Atome fragen.

I. Langsame Elektronenstrahlen.

Als „langsame" Elektronen sind hier diejenigen bezeichnet, deren Energie zur Anregung eines Quantensprungs nicht ausreicht. Für Helium sind dies Elektronen unter 19,7 Volt Geschwindigkeit für Neon solche unter 16,6 Volt usw.

Wirkung der Elektronen auf Atome.

Nach den Grundsätzen der Quantentheorie vermögen solche „zu langsame" Elektronen keine Energie auf die Atomelektronen zu übertragen. Eine solche Wirkung ist denn bis jetzt auch nicht beobachtet worden. Das ganze Ergebnis der Zusammenstöße soll in der Übertragung der kinetischen Energie an das Atom als Ganzes bestehen, es handelt sich also um einen elastischen Stoß; nach dem Gesetz der Erhaltung des Impulses erhält dabei das Atom nur einen sehr geringen Geschwindigkeitszuwachs, da seine Masse im Vergleich zu derjenigen des Elektrons sehr groß ist (s. unten S. 316).

Wirkung der Edelgasatome auf langsame Elektronen.

1. **Freie Elektronen in Edelgasen.** Wenn Elektronen in einen genügend tiefen, feldfreien Gasraum hineingeschossen werden, so stoßen sie wiederholt mit Gasmolekeln zusammen, zerstreuen sich und verlieren allmählich ihre ursprüngliche Richtung und Energie; sie streben einem Temperaturgleichgewicht mit den Gasmolekeln zu; nur erfordert dieser Vorgang bei elastischen Zusammenstößen eine sehr große Anzahl solcher Stöße. In sogen. „elektronegativen" Gasen, wie Luft, O_2, usw. bleiben aber die Elektronen, nachdem sie ihre Geschwindigkeit eingebüßt haben, nicht als solche bestehen: sie lagern sich an einzelne Molekeln an, oder bilden um sich ganze Höfe („cluster") von Molekeln. Dagegen konnte bewiesen werden, daß in Edelgasen (und ebenso in H_2 und N_2) die Elektronen als eine Art beigemengtes „Elektronengas" verbleiben können, bis sie durch Diffusion und gegenseitige Abstoßung an die Gefäßwände gelangen oder mit einer

Molekel der unvermeidlich vorhandenen elektronegativen Beimengungen zusammentreffen und auf diese Weise „wegabsorbiert" werden.

Das Vorhandensein von freien Elektronen wird durch die Messung der Ionenbeweglichkeit bewiesen, d. h. der Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Ionen im elektrischen Feld mit dem Gradienten 1 (1 Volt für 1 cm). Diese Geschwindigkeit hängt ab von der Masse m und der Ladung e der Ionen, sowie von der Anzahl und dem Charakter der Zusammenstöße mit den Gasmolekeln, die die fortschreitende Bewegung hemmen (also von dem „Reibungswiderstand" des Gases). Der wesentlichste Unterschied zwischen freien Elektronen und Molionen besteht in der kleinen Masse der ersten. Dadurch wird bedingt, daß die Elektronen im elektrischen Feld auf der freien Strecke zwischen zwei Zusammenstößen eine viel höhere Geschwindigkeit erreichen als die Molionen; sie laufen daher ihren komplizierten Kurvenweg im Gas schneller ab, und schreiten dementsprechend auch schneller in der Feldrichtung vor. Andere Einflüsse — Elastizitätsgrad der Zusammenstöße, Größe der freien Weglänge usw. — treten neben diesem Einfluß der geringen Masse bei nicht zu kleinen Elektronengeschwindigkeiten zurück, so daß die Beweglichkeit der freien Elektronen allein durch ihn um einige Potenzen gegenüber derjenigen der Molionen erhöht wird. Die Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen in der Luft und in andern „elektronegativen" Gasen ist unter Normalbedingungen etwa dieselbe (gleich ca. 1,5 cm/sec). Die ersten Versuche von Franck und Pohl[1020]) ergaben auch im Helium ein ähnliches Resultat. (Das Gas war nicht rein genug.) Später stellten aber Franck[1021, 1022]) am Argon und Franck und Gehlhoff am Helium (s. Franck[1023])) fest, daß die Beweglichkeit der negativen Ionen mit zunehmendem Reinheitsgrad des Gases steigt; im reinsten Gas wurden Beweglichkeiten von 500 cm/sec (He) und 206 cm/sec (Ar) erreicht. Für freie Elektronen müßte die Beweglichkeit theoretisch noch viel größer sein (s. z. B. Hertz[1029]))*). Hertz berechnet aber, daß z. B. $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ mm Beimengung im He von 1 Atm. ausreichen, damit das Elektron auf einem 5 cm langen Weg in der Richtung der elektrischen Kraft im Mittel einmal auf eine Molekel der Beimengung trifft, und auf diese Weise seine Freiheit einbüßt. Bei den praktisch erreichbaren Reinheitsbedingungen gelingt es also den Elektronen nicht, den ganzen Weg „frei" zurückzulegen, und dadurch fallen die gemessenen Beweglichkeiten immer noch zu klein aus.

Auch die Versuche von Townsend und Bailey[1032—1035]) am Argon und Helium, sowie diejenigen von Bailey[1036]) am Neon bestätigen die hohe Beweglichkeit der negativen Ionen, also die Existenz von freien Elektronen in Edelgasen. Zu demselben Resultat führten auch die Versuche von Loeb[1037]).

2. **Elastizität der Zusammenstöße.** Es ist also bewiesen, daß die langsamen Elektronen bei Zusammenstößen mit Edelgasatomen nicht „kleben bleiben". Wesentlich ist nun der Beweis, daß sie dabei auch keine nennenswerte Energieverluste erleiden, d. h. daß der Stoß wirklich elastisch verläuft. Zu diesem Zweck kann man z. B. die kinetische Energie der Elektronen messen, wenn sie ein gewisses Potentialgefälle einmal im Vakuum und ein anderes Mal im Gas durchlaufen haben. Wenn die Zahl der erlittenen Zusammenstöße gering ist, so müßte sich praktisch kein Unter-

*) Vgl. die neueren Versuche von Wahlin[1037a]).

schied in der Größe der Energie zeigen; die Wirkung der Gasatome müßte ausschließlich in der Streuung des Elektronenbündels bestehen. Auf diesen und anderen Wegen sind Franck und Hertz[1023—1027]) und Townsend und Bailey[1030—1034]) zur Überzeugung gekommen, daß die „langsamen" Elektronen in erster Annäherung bei Zusammenstößen mit Edelgasatomen gar keine Energieverluste erleiden.

Der nach dem Impulssatz bei vollkommener Elastizität zu erwartende Energieverlust des Elektrons von der Energie W bei einem einzelnen Zusammenstoß ($-\Delta W$) berechnet sich z. B. für den Fall des Heliums, zu $-\Delta W = 2{,}7 \cdot 10^{-4} \cdot W$; für andere Edelgase muß der „Elastizitätsfaktor" noch kleiner sein. Hertz[1028]) glaubte bei genauer Durchrechnung der Versuche auf einen tatsächlichen Energieverlust von dieser Größenordnung schließen zu dürfen. Auch Townsend und Bailey[1032—1036]) fanden in Edelgasen einen „Elastizitätsfaktor" von der Größenordnung 10^{-4}. Die quantentheoretisch geforderte vollkommene Elastizität der Zusammenstöße, die zu keinem Quantensprung führen, ist also bei den Edelgasen auch empirisch bewiesen (vgl. aber Wahlin[1037a])). Es scheint, daß die Versuche von Langmuir und Jones[1059]) den Schluß gestatten, daß auch bei Elektronen, deren Geschwindigkeit zur Anregung ausreicht, diejenigen Zusammenstöße, die zu keiner Anregung führen, ebenfalls vollkommen elastisch verlaufen.

3. **Freie Weglänge.** Bei der empirischen Bestimmung des „Elastizitätsfaktors" muß die Anzahl der Zusammenstöße bekannt sein, die zum beobachteten Energieverlust geführt haben, oder, was dasselbe ist, die mittlere freie Weglänge des Elektrons im Gas. Diese hängt bekanntlich vom Durchmesser der Gasmolekeln ab (vgl. z. B. die Berechnung des Durchmessers der Edelgasatome auf S. 356). Es fragt sich nun, ob man für die Zusammenstöße der Elektronen mit Gasmolekeln denselben Durchmesser für diese ansetzen darf, wie für die Zusammenstöße von Gasmolekeln untereinander; d. h. ob der „wirksame Querschnitt", den eine Gasmolekel der Bewegung eines Elektrons entgegenstellt, derselbe ist, wie der aus der inneren Reibung (S. 356 ff., Tabelle 144) ermittelte „gaskinetische Querschnitt". Franck und Hertz[1024]) glaubten 1913, diese Frage für langsame Elektronen (Größenordnung 10 Volt) bejahen zu können. Auch Loeb[1037]) fand neuerdings, daß man im Helium für Elektronen von 10—100 Volt den gaskinetischen Querschnitt einsetzen kann. Nach Langmuir und Jones[1059]) kann man im Argon für Elektronen von 30 bis 225 Volt mit dem gaskinetischen Querschnitt rechnen. Diese Ergebnisse sind aber gewissermaßen „zufällig". Lenard (s. S. 320 f.) fand schon 1903, daß für rasche Elektronen (Kathodenstrahlen) der Wirkungsquerschnitt allmählich beinahe auf Null abnimmt, und für langsame Elektronen (3 bis 6 Volt) beträchtlich darüber wächst. Die Ausdehnung der Lenardschen Untersuchungen in der Richtung abnehmender Elektronengeschwindigkeiten (Mayer[1038])) zeigte, daß dabei der gaskinetische Querschnitt um das 3—4 fache überschritten wird. Schließlich machten H. F. Mayer[1038]) und Ramsauer[1039]) die wichtige Entdeckung, daß im Argon bei noch kleineren Elektronengeschwindigkeiten ($<$ 4 Volt) der Wirkungsquerschnitt der Molekel wieder stark abnimmt. Während man z. B. im Wasserstoff zuerst*) eine immer langsamer werdende Zunahme des Wirkungsquerschnitts

*) Vgl. aber Brüche[1050a]).

mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit beobachtete, erreichte dieser Querschnitt im Argon für etwa 4 Volt Elektronengeschwindigkeit ein Maximum und sank dann für Elektronen von 0,5—1 Volt Geschwindigkeit beinahe auf Null ab. Das Argonatom schien für Elektronen von <1 Volt Geschwindigkeit so gut wie nicht vorhanden zu sein.

Nachdem dieses Ergebnis von vielen Seiten — unabhängig von Mayer und Ramsauer auch von Townsend und Bailey[1031]) — wiedergefunden war, wurden in weiteren experimentellen Untersuchungen (Ramsauer[1039—1044]), Minkowski und Sponer[1046]), Sponer[1047]), Townsend und Bailey[1032]), Bailey[1036]), Hertz[1045]), Chaudhuri[1048]), Brode[1049]), Rusch[1049a, 1050]), Brüche[1050a, 1052c])) folgende wesentliche Tatsachen festgestellt:

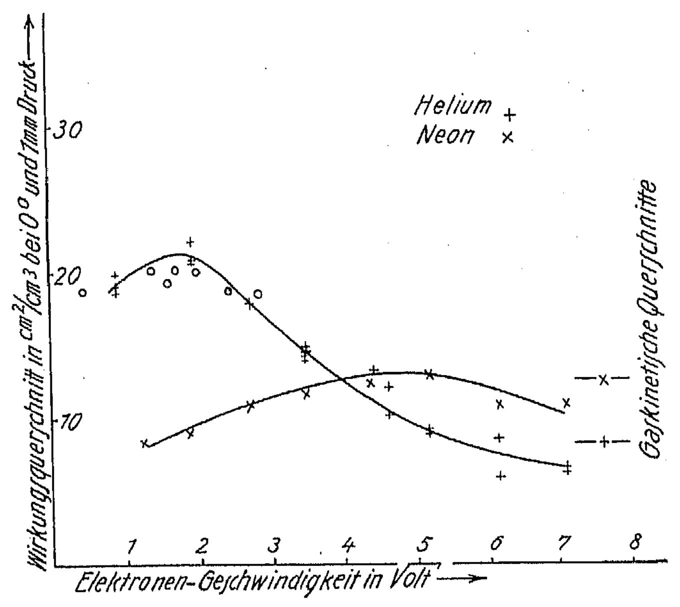


Fig. 39. Wirkungsquerschnitt von Helium und Neon.

a) Die Erscheinung der „anomalen Weglänge" langsamer Elektronen ist allen Edelgasen gemeinsam; doch ist das Maximum beim Helium am schwächsten und beim Krypton und Xenon am stärksten ausgeprägt (Ramsauer[1044]), Minkowski und Sponer[1046])). Auch „edelgasähnliche" Molekeln (S. 300) zeigen denselben Kurvenverlauf, s. z. B. HCl und CH_4 (Brode[1049]), Brüche[1050a, 1052c])). In den Figuren 39 und 40 ist der „Absorptionskoeffizient" für die Elektronenstrahlen als Funktion ihrer Geschwindigkeit (Quadratwurzel aus der Voltzahl) aufgetragen. Der „Absorptionskoeffizient" hat physikalisch die Bedeutung des Gesamtquerschnittes sämtlicher in 1 ccm bei 0° und 1 mm Druck enthaltenen Molekeln.

Eine Fortsetzung dieser Kurven nach der Seite der hohen Geschwindigkeiten bildet die Tabelle 114. Rechts sind in Fig. 39 und 40 die gaskinetischen Querschnitte vermerkt; man sieht, daß diese Querschnitte für die Elektronenabsorption gar keine besondere Bedeutung besitzen. Im Helium und Neon gelten sie für die Elektronen von etwa 25 Volt Geschwindigkeit,

im Argon, Krypton und Xenon wahrscheinlich für solche von etwa 50 Volt. Die Lage der Maxima verschiebt sich mit zunehmendem Molekulargewicht nach den kleineren Geschwindigkeiten; nur das Helium fällt aus der Reihe heraus.

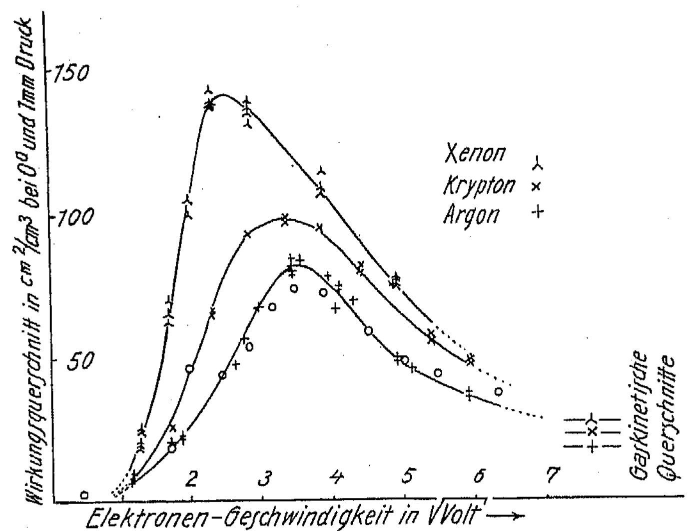


Fig. 40. Wirkungsquerschnitt von Argon, Krypton und Xenon.

Tabelle 113.

Maximaler Wirkungsquerschnitt Q_{Max} der Edelgasatome gegen Elektronen.

	Lage des Maximums	Q_{Max}
He	4 Volt	21 qcm/ccm
Ne	25 „	13 „
Ar	13,2 „	82 „
Kr	11,3 „	98 „
X	6,4 „	141 „

Andere mehratomigen Molekeln zeigen einen komplizierteren Verlauf der Querschnittskurve. Jedoch treten nach Brüche[1052 c]) (wie früher schon von Townsend und Bailey[1032]) behauptet) auch bei H_2 und N_2, sowie bei CO, N_2O und CO_2 Maxima in der Querschnittskurve auf, und zwar soll die Gestalt der Querschnittskurve für die Anzahl der äußern Elektronen (oder für die Anzahl der Atomkerne in der Molekel?) charakteristisch sein; bei allen Gasen, außer den Edelgasen und den Hydriden, scheinen mindestens zwei Maxima aufzutreten.

b) Ein Aufhören der Abnahme des Querschnitts bei ganz kleinen Elektronengeschwindigkeiten konnte zuerst nicht sicher nachgewiesen werden. Townsend und Bailey[1032—1036]) glaubten, ein Minimum des Querschnitts im Argon bei 0,39 Volt, im Helium bei 0,65 Volt entdeckt zu haben (die Messungen Ramsauers reichten nur bis etwa 1 Volt hinunter). Nach Versuchen von Sponer[1047]) besitzen aber die Elektronen der „Geschwindigkeit Null" die höchste Weglänge. Solche Elektronen treten bei Elektronenstoßversuchen jedesmal auf, wenn eine kritische Spannung erreicht wird; denn die Elektronen verlieren dann ihre

ganze Energie bei einem unelastischen Stoß. Sie diffundieren dann infolge der hohen Weglänge besonders schnell aus der Entladungsbahn; dadurch wird die Raumladung aufgehoben und die Elektronenstromstärke zeigt ein Maximum. Aus seiner Schärfe kann gefolgert werden, daß die maximale Weglänge gerade der Geschwindigkeit Null entspricht. Diese Methode kann zur Messung der kritischen Spannungen dienen (vgl. S. 233, 275 und 276).

Nach späteren Messungen von Rusch[1049a]), die besonders mit Elektronen kleinster Geschwindigkeit ausgeführt wurden, soll ein Minimum des Wirkungsquerschnitts doch vorhanden sein, und zwar im Argon bei 0,7 Volt, im Krypton bei 1,1 Volt und im Xenon wahrscheinlich bei 1,5 Volt. Im Neon ist bis 0,1 Volt hinunter kein Minimum zu bemerken.

c) Ein Unterschied zwischen dem „Absorptionsquerschnitt" (Mayer) und dem „Gesamtwirkungsquerschnitt" (Ramsauer) besteht bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten nicht; d. h. ein langsames Elektron wird entweder geradlinig vorbeigelassen, oder es prallt von der Molekel zurück; Ablenkungen um kleine Winkel treten nicht auf.

Die beschriebene Erscheinung bildet eine der modellmäßig am schwersten erklärbaren und theoretisch interessantesten Erfahrungen auf dem Gebiete der Atomtheorie. Sie ist sicher nur mit Hilfe neuer grundlegender Annahmen über die Art der inneratomaren Kräfte „erklärbar". Es hat daher keinen Zweck, auf die beiden 1923 veröffentlichten Versuche einer anschaulichen Deutung des Problems ausführlich einzugehen. Der Versuch von Zwicky[1052]) lief darauf hinaus zu beweisen, daß die Wirkung der Wechselfelder, die die im Atom umlaufenden Elektronen erzeugen, auf ein geradlinig anfliegendes fremdes Elektron unter Umständen darin bestehen könnte, das Elektron auf eine Spiralbahn abzulenken, die über das Atom hinüberstreicht und hinter ihm wieder in eine Gerade ausartet, so daß das Elektron in seiner ursprünglichen Richtung weiterfliegen müßte, obwohl es nicht durch das Atom hindurch-, sondern an ihm vorbeigegangen war. Hund[1051]) versuchte dagegen, eine den Bohrschen Postulaten nachgebildete Hypothese einzuführen. Die Elektronen sollen tatsächlich durch das Atominnere hindurchgehen. Dabei müßten sie, klassisch gerechnet, eine Ablenkung erfahren, die zur Ausstrahlung, also zum Energieverlust, führen sollte. Genügend langsame Elektronen, die genügend nahe an den Kern kommen, müßten danach ihre gesamte Energie verlieren und in den Kern stürzen. Da dieses eine Atomumwandlung bedeutet hätte, so nahm Hund an, daß die in die „gefährliche Zone" um den Kern geratenen Elektronen, statt „klassisch" in den Kern zu stürzen, — überhaupt unabgelenkt bleiben. Es ist klar, daß diese Auffassung zunächst zu einer allgemeinen Durchlässigkeit sämtlicher Atome für langsame Elektronen führen müßte, und zwar müßte die durchlässige kernnahe Zone mit der Atomnummer wachsen, was sich in der Edelgasfamilie bestätigt. Daß die Erscheinung — wenn sie auch scheinbar nicht ausschließlich auf die Edelgasatome beschränkt ist — jedenfalls nicht bei allen Atomen auftritt, konnte man nach Hund dadurch erklären, daß in anderen Atomen schon die äußeren Elektronen eine Ablenkung des Elektronenstrahls bedingen; das Elektron wird also gar nicht in die „Kernzone" hineingelassen; bei den „symmetrisch" gebauten Edelgasatomen kompensieren sich dagegen die Elektronenwirkungen, so daß das fremde Elektron ungehindert ins Atominnere gelangt, und dort — unabgelenkt bleibt.

Nach Versuchen von Brode[1049]) und Brüche[1050a, 1052c]) scheint es festzustehen, daß die Form der Querschnittskurve von der Anordnung der äußersten Elektronenschicht abhängt. Auf die Möglichkeit einer Deutung der beschriebenen Erscheinung mit Hilfe der Wellenmechanik hat zuerst Elsasser[1052a]) hingewiesen. Sehr wichtig könnten in dieser Beziehung die Versuche von Dymond[1052b]) werden, welcher die räumliche Verteilung der an Heliumatomen gestreuten Elektronen von 100—400 Volt untersuchte. Er fand, daß die Elektronen vorzugsweise unter ganz bestimmten Winkeln gestreut werden, als ob die Streuung auf einer „Interferenz" beruhte.

Den Versuch einer quantitativen Behandlung des Problems nach der Schrödingerschen Wellenmechanik haben neuerdings Faxén und Holtsmark[1052d]) unternommen.

II. Schnelle Elektronenstrahlen.

Als „schnell" gelten hier nach S. 314 diejenigen Elektronen, die imstande sind, einen Quantensprung im Atom anzuregen.

Wirkungsquerschnitt der Edelgasatome gegenüber schnellen Elektronen.

Die Wirkung der Atome auf einen Elektronenstrahl kann bestehen in der „Absorption" und in der „Streuung". Der Elementarvorgang, der zur „Absorption" führt, ist entweder eine Bindung des fliegenden Elektrons durch das Atom, oder eine scharfe Änderung seiner Flugrichtung (Reflexion oder Ablenkung um einen großen Winkel); in den Edelgasen kommt nach S. 314 nur die zweite Möglichkeit in Frage. Die „Streuung" ist ein Ergebnis der Ablenkungen um kleine Winkel. Die Bestimmung des Bruchteils der Elektronen, die durch eine bestimmte Schicht Gas überhaupt hindurchkommen, führt zur Berechnung des „Absorptionskoeffizienten"; letzterer bedeutet physikalisch nichts anderes als den Gesamtquerschnitt („Absorptionsquerschnitt" Q_a) sämtlicher in 1 ccm bei 1 mm Druck enthaltenen Atome. Wenn man nicht alle durch das Gas hindurchgegangenen Elektronen auffängt und zählt, sondern nur diejenigen, die ihre Geschwindigkeit nach Größe und Richtung nicht merklich verändert haben, so erhält man auf analoge Weise den „Gesamtwirkungsquerschnitt" Q_w der Atome. Wie S. 319 erwähnt, kann für kleine Elektronengeschwindigkeiten $Q_a = Q_w$ gesetzt werden: langsame Elektronen werden entweder reflektiert, oder unabgelenkt vorbeigelassen. Bei hohen Elektronengeschwindigkeiten ist dagegen Q_a bedeutend kleiner als Q_w; die Streuung fängt an, eine bedeutende Rolle zu spielen (Ramsauer[1043])).

Während die Messungen des Gesamtwirkungsquerschnitts (Ramsauer) nur bis etwa 35 Volt erstreckt wurden, haben Lenard, Becker und Robinson den Absorptionsquerschnitt bis zu Elektronengeschwindigkeiten von 35000 Volt ($^1/_3$ der Lichtgeschwindigkeit) gemessen. Es ergab sich eine kontinuierliche Abnahme von Q_a bis zu Werten, die 10000 mal kleiner sind als die gaskinetischen Querschnitte, wie aus Tabelle 114 ersichtlich.

Tabelle 114.

Absorptionsquerschnitt der Edelgasatome gegenüber schnellen Elektronen.

	Helium				Argon				
Elektronenenergie in Volt	167	1660	35000	Gaskin. Querschn. (nach Tab. 144)	100	1000	4000	35000	Gaskin. Querschn. (nach Tab. 144)
Absorptionsquerschn. $\frac{qcm}{ccm}$ (1 mm Druck, 0⁰)	1,71 R	0,26 R	$2,92 \cdot 10^{-4}$ B	10,5	20 L	4,2 L	1,3 L	$3,14 \cdot 10^{-3}$ B	23,5

L = Lenard[1075]), R = Robinson[1077]), B = Becker[1076]).

Wir geben in Tabelle 114 nur diejenigen Zahlen an, die sich auf Elektronengeschwindigkeiten über 100 Volt beziehen. Der Verlauf der Querschnittskurve bei kleineren Geschwindigkeiten ist aus Fig. 39 und 40 ersichtlich, die auf neueren und genaueren Messungen beruhen und von den älteren Ergebnissen Lenards und Robinsons teilweise beträchtlich abweichen.

Die Durchlässigkeit der Atome für schnelle Elektronen, die sich aus Tabelle 114 ergibt, war eine der Grunderfahrungen, die zur Aufstellung des Kern-(Dynamiden-)Atommodells führte. Dieses Modell läßt ein solches Verhalten qualitativ voraussehen. Versuche, den Verlauf von Q_a für hohe Elektronengeschwindigkeiten auch quantitativ wiederzugeben, s. z. B. in der S. 319 erwähnten Arbeit von Zwicky[1052]). Durch passende Annahmen über die elektrische Struktur der Edelgasatome (Quadrupolmoment, Polarisierbarkeit) läßt sich die Absorptionskurve für schnelle Elektronen befriedigend reproduzieren (während ihre Abnahme bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten nach S. 319 auf Grund der „klassischen" Vorstellungen unverständlich bleiben muß).

Ionisierungsfunktion.

Die Wirkung schneller Elektronen auf das Atom besteht a) in einer Anregung oder Ionisation und b) in der Übertragung des Impulses an das Atom als Ganzes oder auf die durch Ionisation entstandenen Bruchstücke des letzteren.

Bei weitem nicht jeder Zusammenstoß, bei dem das Elektron genügend Energie mit sich bringt, führt zu einer Anregung oder Ionisation; viele Stöße verlaufen elastisch, genau so, wie die Zusammenstöße mit „langsamen" Elektronen. Für jede Art der Anregung sowie der Ionisation besteht eine von der Geschwindigkeit des Elektrons abhängige Wahrscheinlichkeit. Den Verlauf dieser Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit nennt man Anregungs- bzw. Ionisierungsfunktion.

Lenard stellte schon 1903 fest, daß die Ionisierungsfunktion (durch die Intensität der sekundären Kathodenstrahlung gemessen) in allen Gasen ein Maximum in der Gegend von einigen Hundert Volt erreicht, und dann wieder abnimmt. Kossel[1053]) fand für zahlreiche Gase das Maximum der ionisierenden Wirkung bei 200—300 Volt; die Wahrschein-

lichkeit der Ionisierung bei 1000 Volt ist im Helium gleich 0,058, wenn man die Zahl der Zusammenstöße nach der kinetischen Gastheorie, also mit dem „gaskinetischen Querschnitt" berechnet („0,058 Ionen pro gaskinetische Durchquerung"). Dushman und Found[1054, 1055]) fanden bei Messungen mit ihrem „Ionisationsmanometer" im Argon bei etwa 125 Volt 0,25 Ionen pro Zusammenstoß (wiederum mit dem gaskinetischen Querschnitt gerechnet). Neuerdings wurde die Ionisierungsfunktion von Helium, Neon und Argon durch Hughes und Klein[1056]), Jesse[1057]) und Compton und van Voorhis[1058]) ausgemessen. Folgende Tabelle 115 gibt die Zusammenstellung der Ergebnisse:

Tabelle 115.
Ionisierungsfunktion der Edelgase.

		He	Ne	Ar
Optimale Elektronengeschwindigkeit in Volt:	Hughes u. Klein	147	157	80
	Jesse	140	220	100
	Compton u. v. Voorhis	210	340	140
Ionenausbeute im Maximum pro „gaskinetische Durchquerung":	Hughes u. Klein	0,11	0,14	0,35
	Compton u. v. Voorhis	0,209	0,254	0,460
Zahl der auf 1 cm Weg bei 1 mm Druck im Maximum erzeugten Ionen:	Hughes u. Klein	0,88	1,81	7,40
	Compton u. v. Voorhis	1,65	3,2	10,33

Die Zahlen der Tabelle 115 geben die Lage und die Höhe des Maximums der Ionisierungskurve an. Die Verhältnisse sind so gewählt, daß mehrfache Ionisation durch ein und dasselbe Elektron sowie Ionisation durch sekundäre Strahlen keine merkliche Rolle spielen sollten. Die „Ausbeute an ionisierenden Stößen" ist mit Hilfe des gaskinetischen Querschnitts berechnet. Nach Hughes und Klein[1056]) würde die Einführung des veränderlichen Wirkungsquerschnitts nach Ramsauer (S. 316 ff.) die Lage des Maximums kaum, seine Höhe nur unwesentlich verändern. Die zuletzt angeführten Zahlen der für 1 cm Weg gebildeten Ionen sind ein von den Annahmen über den Querschnitt der Atome unabhängiges Maß für die Intensität der ionisierenden Wirkung.

Man sieht in Tabelle 115, daß die Zahlen von Compton und van Voorhis[1058]) bedeutend größer sind als diejenigen von Jesse[1057]) und Hughes und Klein[1056]); Compton und van Voorhis[1058a]) versuchen, durch Korrekturen (hauptsächlich an den Daten von Hughes und Klein) eine bessere Übereinstimmung zu erzielen. Vgl. auch Penning[1058b]).

Den Verlauf der Ionisierungskurve an beiden Seiten des Maximums zeigen die Figg. 41 und 42 nach Compton und van Voorhis[1058]). Die Ionisation setzt bei der Ionisierungsspannung ein, steigt dann steil an und fällt nach Erreichung des Maximums allmählich ab. Jesse[1057]) fand bei etwa 300—400 Volt einen zweiten Anstieg, der aber wahrscheinlich auf sekundäre Wirkungen zurückzuführen war. Die Ionisation findet bei allen diesen Versuchen in der äußersten Elektronenschale statt. Über den Verlauf der Ionisierungsfunktionen für die inneren Schalen scheinen noch keine Daten vorzuliegen.

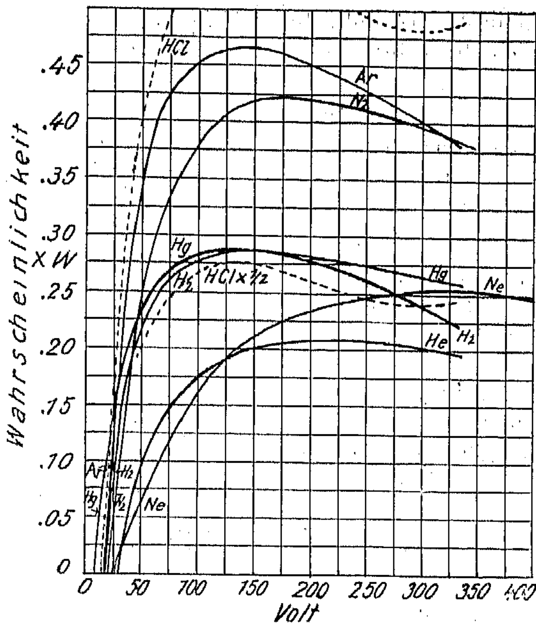


Fig. 41. Wahrscheinlichkeit der Ionisation bei „gaskinetischer Durchquerung".

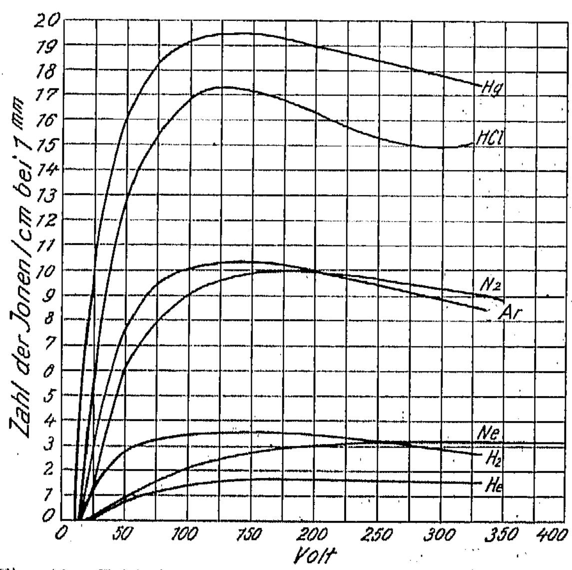


Fig. 42. Zahl der Ionen für 1 cm Weg bei 1 mm Druck.

Die Ausbeute an ionisierenden Stößen steigt, wie aus Tab. 115 ersichtlich, mit dem Molekulargewicht. Eine einfache Proportionalität mit der Anzahl der Atomelektronen, wie sie zuweilen behauptet wurde, besteht aber nicht.

Langmuir und Jones[1059, 1059a]) bestimmten nach einer neuen Methode gleichzeitig die Gesamtzahl der Stöße, den Prozentsatz der unelasti-

schen Stöße und ihre Verteilung auf Anregung und Ionisation. Sie geben [1059 a]) für die 100-Volt-Elektronen folgende Zahlen an:

Tabelle 116.

Ergebnis der Zusammenstöße zwischen 100-Volt-Elektronen und Gasatomen.
p = 1000 Bar (0,75 mm); t = 20° C.

	H_2	He	N_2	Ar	Hg
Zahl der elastischen Stöße pro cm Weg	4,8	1,4	7,8	10	19
Zahl der unelastischen Stöße pro cm Weg	7,1	2,7	12,2	14	33
Davon anregende Stöße	2,8	0,9	3,6	1,3	10

Wegen weiterer Ergebnisse über die Ablenkung der Elektronen durch elastische und unelastische Stöße und der wahrscheinlichen Einzelheiten des Ionisationsvorganges muß auf die Veröffentlichung von Langmuir und Jones[1059]) verwiesen werden.

Anregungsfunktion.

Für die Anregung jeder Spektrallinie durch Elektronenstoß existiert eine der „Ionisierungsfunktion" analoge „Anregungsfunktion"; allerdings müßten nach den Vorstellungen der S. 195 ff. alle von einem gemeinsamen Energieniveau ausgehenden Linien dieselbe Anregungsfunktion haben; man müßte überhaupt von der Anregungsfunktion für die verschiedenen Terme (Zustände) und nicht für die Linien sprechen. Die Lage wird dadurch verwickelt, daß jeder Term nicht nur durch direkte Anregung, sondern auch auf Umwegen über Ionisation oder andere Anregungsstufen erreicht werden kann. Daher sind die Ergebnisse auf diesem Gebiet noch recht undurchsichtig.

Gehrcke und Seeliger[1060, 1061]) untersuchten zuerst die Farbe des Leuchtens auf der Bahn eines verzögerten Kathodenstrahls u. a. im Helium und Argon. Sie fanden im Helium grünes Leuchten am Anfang (also Parhelium!), dann Übergang in Violettrot und Rot, im Argon zuerst Blau (also blaues Spektrum), dann rot (rotes Spektrum), (in zweiter Untersuchung — gelb). Seeliger und Pommerenig[1065]) und Seeliger und Mierdel[1067, 1070]) untersuchten dann das Spektrum des Kathodendunkelraumes und des Glimmsaumes, und fanden, daß das Intensitätsmaximum der verschiedenen Linien in verschiedener Entfernung von der Kathode erreicht wurde; diese Versuche führten zur Aufstellung des Begriffes „Anregungsfunktion" (Seeliger[1066])). Es zeigte sich, daß Parheliumlinien und Linien des blauen Argonspektrums näher zur Kathode „ansteigen" als diejenigen des Orthoheliums und des roten Argonspektrums. Der Verlauf der Kurven, die die Linienintensität in Abhängigkeit von der Entfernung von der Kathode wiedergeben, ist demjenigen für ihre Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen bei Versuchen nach der Elektronenstoßmethode analog (s. Seeliger und Schramm[1068])). Die Orthoheliumlinien nehmen bei der Erhöhung der Spannung an Intensität ab, die Parheliumlinien nehmen zuerst zu, und erreichen erst später ein Maximum (vgl. Tabelle 50, S. 125 über den Farbenumschlag in Heliumröhren). Merton und Nicholson[1063, 1064]) führten

ebenfalls Versuche über Verteilung der Linienintensitäten in der Glimmentladung, u. a. im Helium, aus. Vgl. auch Dorgelo und de Groot[1074a]), Heinrich[1074b]) sowie Keys und Home[1074c]). Dauvillier[1074d]) wies darauf hin, daß die verschiedenen Teile der Glimmentladung im He, Ne und Ar auch Quellen der unsichtbaren kurzwelligen Strahlung sind.

Genauere Untersuchungen nach der Elektronenstoßmethode wurden von Hughes und Lowe[1071]), Udden und Jacobsen[1073]) und Bazzoni und Lay[1072]) am Helium und von Lowe und Rose[1074]) am Argon ausgeführt. Die Form der Anregungsfunktion soll nach diesen Versuchen für einzelne Serien charakteristisch sein.

Helium. Orthoheliumlinien nehmen teils an Intensität von 25 bis 35 Volt zu, teils bleiben sie unverändert (Bazzoni und Lay[1072])). Von 35 bis 55 Volt fällt ihre Intensität (Hughes und Lowe[1071]), Bazzoni und Lay[1072])). Nach 55 Volt findet nach Bazzoni und Lay eine neue Zunahme der Intensität statt, nach Hughes und Lowe nimmt die Intensität bis 200 Volt immer weiter ab. Parheliumlinien nehmen von 80 bis 160 Volt dauernd an Intensität zu (Bazzoni und Lay[1072])); nach Hughes und Lowe[1071]) zeigen die Linien der Nebenserien ein ziemlich flaches Maximum bei 75 Volt (2^1P-m^1D) bzw. 60 Volt (2^1P-m^1S). Bei 90 Volt sind beide Systeme gleich intensiv, bei kleineren Spannungen ist Orthohelium stärker (Udden und Jacobsen[1073])).

Argon. Nach Lowe und Rose[1074]) erscheinen die Linien des roten Spektrums von etwa 16 Volt ab. Ein Teil von ihnen zeigt ein Maximum der Intensität bei 27 Volt, andere scheinen das Maximum noch vor 20 Volt zu besitzen; im untersuchten Gebiet (20—100 Volt) nehmen sie bis 40 Volt ein wenig an Intensität ab und bleiben dann konstant. Die Linien des blauen Spektrums erscheinen bei 39—44 Volt, und zeigen ein Maximum bei 65 Volt; bei einem Teil der Linien tritt bei noch höheren Spannungen eine neuerliche Zunahme der Intensität auf, andere Linien besitzen ein solches zweites Maximum nicht.

Da nach den Elektronenstoßversuchen ein erstes Maximum der Anregungswahrscheinlichkeit dicht hinter der entsprechenden kritischen Spannung liegen muß (vgl. Diskussion zu [1069])), so ergibt sich alles in allem ein ziemlich verwickelter Verlauf der Anregungsfunktion mit mehreren Maximis. Vielleicht entspricht nur das erste davon der direkten Anregung des betreffenden Zustandes.

Die Tatsache, daß die schwerer anregbaren Spektren (z. B. das blaue Ar-Spektrum) ihre maximale Intensität bei relativ höheren Spannungen zeigen, ist einigermaßen verständlich; die Funkenspektren (und ein solches ist evtl. das blaue Ar-Spektrum, s. S. 261) müssen in ihrer Anregungsfunktion eine Parallelität mit der Ionisierungsfunktion zeigen, die nach obigem im Ar erst bei 80—140 Volt ein Maximum hat. Schwerer zu erklären ist die Tatsache, daß sich das Parheliumspektrum im Vergleich zum Orthoheliumspektrum stets (vgl. auch S. 126) als schwerer anregbar zeigt, obwohl sie beide dem neutralen He-Atom angehören und derselben Grenze (Ionisierungsspannung) entsprechen. Nach Udden und Jacobsen[1073]) wäre vielleicht an eine Mitwirkung des metastabilen Orthoheliumzustandes 2^3S (S. 228) zu denken, von dem aus die Anregung des Orthoheliumspektrums besonders geringe Spannung erfordert.

III. Positive Strahlen.

Wirkung der positiven Strahlen auf Edelgasatome.

Ionisation der Edelgase durch α-Strahlen. Die totale Ionisation, die ein α-Strahl in den Edelgasen hervorruft, wurde von Gurney[1091]) untersucht. Es ergaben sich für ein α-Teilchen von 7 mm Reichweite (schnellere α-Teilchen konnten mit den vorhandenen Mengen von Kr und X nicht untersucht werden) folgende relativen Werte:

Tabelle 117.

Totale Ionisation (J), hervorgerufen durch ein α-Teilchen (Reichweite 7 mm), in relat. Einheiten, und Energieverlust pro Ionenpaar ΔW in Volt.

	H_2	He	Ne	N_2	Luft	O_2	Ar	Kr	X
J	1,07	1,26	1,28	0,98	1	1,08	1,38	1,53	1,68
ΔW	31	26,2	25,8	33	–	–	24	21,5	19,6

Die Ionisation ist in der Edelgasreihe eine lineare Funktion der Atomnummer.

ΔW ist der Energieverlust des α-Teilchens pro erzeugtes Ionenpaar, in Volt Elektronenenergie ausgedrückt. Diese Zahlen sind mit den zugehörigen Ionisierungsspannungen zu vergleichen. Die Energie wird von den α-Teilchen primär in verschiedener Weise verloren — als Arbeit für die Abreißung eines inneren oder äußern Elektrons, als kinetische Energie, die einem ganzen Atom bzw. Molekel, oder dem abgerissenen Elektron und dem Atom- bzw. Molekelrest mitgeteilt wird, als Anregungsarbeit des Atoms (Molekel) und als Dissoziationsarbeit von mehratomigen Molekeln. Die sekundären Elektronen-, Ionen- und Atomstrahlen wirken wiederum ionisierend; die angeregten oder im Innern ionisierten Atome emittieren eine kurzwellige Strahlung, die ebenfalls ionisierend wirkt. Auf diese Weise wird zuletzt ein bedeutender Teil der gesamten vom α-Teilchen verlorenen Energie in die Ionisierungsarbeit der äußern Elektronen verwandelt. Die Zahlen der Tabelle 117 geben Aufschluß über die Vollständigkeit dieses Vorganges. Man sieht, daß beim Helium die Verwandlung am vollständigsten ist (Ionisierungsarbeit 24,5 Volt, Energieverlust für 1 Ionenpaar 26,2 Volt). Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß im Helium eine beträchtliche Anzahl (bis 10 Proz., s. weiter unten) Doppelionen gebildet werden, deren Bildung 1,6 mal mehr Energie erfordert, als die Bildung von zwei einfachen Ionen (79 Volt gegen $24{,}5 \times 2 = 49$ Volt). In den übrigen Edelgasen und besonders in den mehratomigen Gasen wird relativ mehr Energie „verloren".

Die Tatsache, daß im Helium α-Teilchen manchmal Doppelionen in einem Elementarakt erzeugen, ist aus den Versuchen von Millikan[1082]) und Wilkins[1083]) bekannt; das ionisierte Atom wurde mit Hilfe eines in der Nähe schwebenden Öltröpfchens aufgefangen und seine Ladung nach der Millikanschen Methode bestimmt. Es ergab sich, daß Helium das einzige Gas ist, in welchem Doppelionisation auftritt. Die maximale prozentige Menge Doppelionen wird an der Stelle der Flugbahn erzeugt, wo der α-Strahl die höchste ionisierende Wirkung besitzt, und erreicht nach Millikan 15 Proz. (nach einer späteren Angabe von Wilkins 10 Proz.). Jeder zehnte Stoß führt also hier zu einer Doppelionisation. In der Mitte

der Bahn des α-Teilchens ist die Ausbeute an He^{++} gleich 8 Proz. Millikan folgerte aus diesen Versuchen, daß die beiden Elektronen im Heliumatom sich oft in einem und demselben Gebiet des Atoms befinden; dieses schien zugunsten des „gekreuzten" Heliummodells (S. 239) und gegen das „komplanare" zu sprechen.

Zur Theorie der Doppelionisation vgl. auch Rosseland[1088]).

Die Verteilung der Ionisation auf die einzelnen Teile der Flugbahn des α-Teilchens wurde u. a. im Helium von Taylor[1080]) und von Hauer[1084]) untersucht. Nach Hauer ist der Anstieg der Ionisation mit abnehmender Geschwindigkeit des α-Teilchens im Helium am steilsten von allen Gasen.

Der Elementarvorgang beim Zusammenstoß von α-Strahlen mit He-Atomen wurde von Mc Quarrie[1085]), Bose und Ghosh[1086]) und Blackett[1087]) nach der Wilsonschen Nebelstrahlmethode photographiert. Aus der Gestalt der Gabelungen lassen sich Schlüsse auf die Erhaltung der Energie und des Impulses beim Stoß ziehen. In den Bildern von Bose und Ghosh sieht man bisweilen vier Bahnen nach dem Stoß — die Bahn des abgelenkten α-Teilchens, der beiden herausgeschossenen Atomelektronen (δ-Strahlen) und des verbliebenen freien He-Kerns. Der Vorgang der Entstehung von δ-Strahlen u. a. im Helium und Argon ist neuerdings von Chadwick und Emeléus[1093a]) untersucht worden.

Wirkung der Edelgasatome auf positive Strahlen.

Freie Weglänge der positiven Strahlen. Schnelle α-Strahlen erleiden bei der Durchquerung von Gasatomen ab und zu Umladungen; das He^{++} verwandelt sich in He^{+} und umgekehrt. Viel öfter erfolgen solche Umladungen mit Kanalstrahlen; für Wasserstoff-Kanalstrahlen von 15000 Volt ist die „mittlere freie Weglänge" zwischen zwei Umladungen etwa gleich der gaskinetisch berechneten. Dempster[1093]) fand aber, daß ganz langsame Protonenstrahlen (14—1000 Volt, also von einer Geschwindigkeit, die derjenigen von 0,01- bis 0,5-Volt-Elektronen gleich ist) im Helium eine unerwartet hohe Weglänge besitzen. Nach zahlreichen „gaskinetitischen Durchquerungen" (s. S. 322) werden solche langsame Protonen nicht neutralisiert und erfahren kaum eine Ablenkung oder Energieverlust. Dagegen werden H_2^+-Ionen nach etwa neun Durchquerungen von He-Atomen dissoziiert; He^+-Ionen werden praktisch beim ersten Zusammenstoß neutralisiert.

Ob hier eine Analogie zu der anomalen Weglänge langsamer Elektronen (S. 316 ff.) in Edelgasen vorliegt, müssen weitere Versuche entscheiden (vgl. G. P. Thomson[1093d])).

Reichweite der α-Strahlen in Edelgasen. Die Reichweite der α-Strahlen ist eine Funktion des „Bremsvermögens" der Atome. Die erste Bestimmung der Reichweite der α-Strahlen des Po in Helium wurde von Adams[1078]) ausgeführt; es ergab sich das Bremsvermögen des He-Atoms (B_{He}) ein wenig größer, als dasjenige der H_2-Molekel; eine theoretische Diskussion zu diesem Ergebnis s. bei Bohr[1079]). Eine spätere Messung von Taylor[1080]) ergab aber $B_{He} < B_{H_2}$. Eine quantentheoretische Formel für das Bremsvermögen, die von Henderson abgeleitet und von Fowler[1089]) auf diesen Fall angewandt wurde, lieferte für Helium einen vom Taylorschen abweichenden Wert. Bates[1090]) und Gurney[1092]) bestimmten daher neuerdings das Bremsvermögen sämtlicher

Edelgase. Folgende Tabelle 118 enthält die Ergebnisse; zum Vergleich sind auch die Zahlen für H_2 und O_2 angeführt.

Tabelle 118.

Relatives Bremsvermögen verschiedener Gase für α-Strahlen an der Stelle, wo diese noch eine Reichweite R besitzen, bez. auf Luft = 1.

R =	Gurney[1092]				Bates[1090]
	8,6–7,6 cm	3,8–3,5 cm	1,4–0 cm	0,35–0 cm	
H_2	0,206	0,214	0,247	0,309	0,224 (T)
He	0,173	0,175		0,179	0,1757
Ne	0,623	0,597	0,555	0,437	0,586
O_2	1,07	1,05		1,043	1,043
Ar	0,98	0,93	0,92	0,914	0,930
Kr	1,52	1,43		1,07	1,330
X	1,98	1,95		1,51	1,804

Die letzte Spalte gibt den Mittelwert von B für die letzten 4 cm Reichweite nach Bates; die mit (T) bezeichnete Zahl ist von Taylor[1080]. Man sieht, daß die Unterschiede im Bremsvermögen verschiedener Molekeln mit abnehmender Geschwindigkeit der α-Teilchen kleiner werden.

Das Bremsvermögen des Argons wurde noch von Meitner und Freytag[1093 b]) für die α-Strahlen des ThC und ThC′ (R in Argon = 5,11 — 9,03 — 10,1 und 12,0 cm) zu 0,936 — 0,955 — 0,94 und 0,96 bestimmt.

Nach Bragg-Kleemann sollte das atomare Bremsvermögen der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht proportional sein. Nach Bates[1090]) gilt in der Reihe der Edelgase genauer eine nicht ganz so einfache Beziehung zwischen log B und log A (B = Bremsvermögen, A = Atomgewicht)

$$\log B = 0{,}65 \log A - 1{,}08.$$

Bates und Gurney prüften auch die quantentheoretische Formel von Henderson, die auf der Annahme beruht, das α-Teilchen verliere stets Energie, wenn es in einer solchen Nähe von einem Atomelektron vorbeifliegt, daß auf dieses Elektron — klassisch gerechnet — eine Energie übertragen werden müßte, die mindestens gleich seiner Anregungs- oder Ionisierungsarbeit ist. Fowler[1089]) berechnete auf diese Weise im voraus, durch Summation über die Ionisierungsspannungen sämtlicher inneren Elektronen und die Resonanzspannung der äußern, das Bremsvermögen aller 5 Edelgase. Bates[1090]) stellte fest, daß der so berechnete Energieverlust des α-Teilchens etwa 70—80 Proz. des tatsächlichen ausmachte. Gurney[1092]) fand beim Vergleich der von ihm für die schnellsten α-Teilchen (erste Spalte der Tabelle 118) bestimmten Werte mit den von Fowler berechneten eine gute Übereinstimmung. Es ist zu bemerken, daß die Berechnung Fowlers noch auf Grund der ersten Bohrschen Verteilung der Elektronen auf die einzelnen Gruppen ausgeführt worden ist.

Streuung der positiven Strahlen in Edelgasen. Untersuchungen der Streuung der α-Teilchen in verschiedenen Gasen, u. a. im Helium, haben Rutherford und Nutall[1081]) nach der Ionisationsmethode ausgeführt. Man vgl. auch die Bilder des Elementarvorganges der Streuung in den S. 327 erwähnten Arbeiten von McQuarrie[1085]), Bose und Ghosh[1086]) und Blackett[1087]). Über die Streuung der H-Kanalstrahlen im Helium siehe Conrad[1093 c]); vgl. auch Dempster[1093]).

6. Elektrische Entladungen in Edelgasen.

In den vorigen Abschnitten wurden die Versuche besprochen, auf denen die heutigen Vorstellungen über die Elementarvorgänge beim Zusammenstoß von Edelgasatomen mit geladenen Teilchen beruhen. Die dort behandelten Größen — Ionisierungs- und Anregungsspannungen, Wahrscheinlichkeiten der Ionisation und Anregung durch Elektronen- und Ionenstoß sowie freie Weglängen der Elektronen und Ionen zwischen zwei Zusammenstößen — müssen auch für das makroskopische Bild des Elektrizitätsdurchgangs durch die Edelgase maßgebend sein; doch sind unsere Kenntnisse der Elementarvorgänge noch nicht entwickelt genug, um die dabei auftretenden verwickelten Erscheinungen übersehen zu können; auch ist man noch nicht imstande, die zahlreichen Untersuchungen der Leitungsphänomene in Edelgasen zu Schlußfolgerungen über die Elementarvorgänge im Entladungsrohr zu verwerten. Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet haben demnach einen rein beschreibenden Charakter, und die theoretischen Ansätze erstrecken sich nur auf Teilgebiete. Es kann daher im folgenden auf dieses umfangreiche Material nicht ausführlich eingegangen werden; es sei aber auf zusammenfassende Arbeiten verwiesen in Bd. XIV des „Handbuches der Physik" von Geiger und Scheel, Springer 1927; daselbst auch weitere Literatur.

Unselbständige Entladung.

Am einfachsten liegt der Fall bei einer vollkommen unselbständigen Entladung, z. B. wenn an einer Elektrode eine bestimmte Menge Elektronen in ein Gas eingeführt, und dann ihre Bewegung in der Richtung des elektrischen Feldes untersucht wird unter Voraussetzungen, die eine sekundäre Ionenbildung durch Stoß ausschließen und keine wesentlichen Raumladungen aufkommen lassen.

In Edelgasen, die keine Elektronenaffinität besitzen, handelt es sich in diesem Fall um Gesetze der reinen Elektronenbewegung. Diese Bewegung setzt sich aus zwei Teilen zusammen: dem Fortschreiten in der Feldrichtung und der Diffusion.

Bezüglich der theoretischen Durchrechnung sei vor allem auf die Arbeiten von Hertz hingewiesen. In der ersten, im Anschluß an die S. 315 f. erwähnten experimentellen Untersuchungen von Franck und Hertz[1020—1027]) durchgeführten Rechnung von Hertz[1028]) war die Diffusion noch nicht genügend berücksichtigt. Eine neue, 1925 von Hertz[1094]) aufgestellte Theorie scheint sich dagegen nach den Versuchen desselben Verfassers[1095]) experimentell zu bestätigen.

Man vgl. über die Theorie der Elektronenbewegung in den Edelgasen noch Compton[1096]) und Loeb[1037]).

Halbselbständige Entladung.

Als nächste Stufe bei der Ausbildung der Entladung kann der sog. Townsend-Strom behandelt werden: Die primär an einer Elektrode photo- oder glühelektrisch erzeugten Elektronen erreichen im Feld eine solche Geschwindigkeit, daß sie ionisierend wirken können; jedoch wird die Spannung so tief gehalten, daß die Stromdichte klein bleibt. Dann wird der Feldverlauf zwischen den Elektroden wesentlich durch die Aufladung der Elektroden bestimmt; d. h. es bilden sich keine starken Raumladungen aus, die das gesamte Potentialgefälle in die Gegend der Kathode verschieben und auf diese Weise zur Vermehrung der Ionisation und zum Einsetzen der Glimm- oder Bogenentladung führen.

Diese Art der Entladung ist von Townsend und seinen Mitarbeitern[1097—1104]) auch an Edelgasen vielfach untersucht worden. Die von Townsend gemeinsam mit Bailey ausgeführten Messungen[1032—1036]) sind schon S. 316ff. erwähnt worden, da sie auch zur Berechnung der mittleren freien Weglänge und des Elastizitätsgrades der Zusammenstöße verwendet wurden. Die übrigen Untersuchungen bezweckten vor allem die Prüfung der bekannten Townsendschen Stoßionisationstheorie. Versuche, aus diesen Messungen die Ionisierungs- und Anregungsspannung zu berechnen (s. z. B.[1100])), haben bis jetzt zu keinen befriedigenden Resultaten geführt.

Selbständige Entladung.

1. **Funkenpotential.** Bei einer bestimmten Spannung findet der Übergang von den Townsend-Strömen zu einer der gewöhnlichen Formen der selbständigen Entladung (Glimm-, Bogen- oder Funkenentladung) statt. Welche Form der Entladung auftritt, hängt vom Druck ab; bei kleineren Drucken ist es die Glimm-, bei höheren die Bogenentladung. Die Spannung, bei der die selbständige Entladung einsetzt, soll im folgenden allgemein als „Funkenpotential" bezeichnet werden, auch wenn es sich um keinen Funken, sondern etwa um die Glimmentladung handelt.

Das Funkenpotential V ist bei gegebenen Elektroden in einem bestimmten Gas von konstanter Temperatur noch vom Druck p und der Elektrodenentfernung d abhängig. Nach dem Paschenschen Gesetz ist aber nur das Produkt $q = p \cdot d$, d. h. die Gesamtgasmenge für 1 qcm zwischen den Elektroden für V maßgebend. Wenn man V als Funktion von q graphisch darstellt, erhält man eine Kurve, die mit wachsendem q zuerst schnell abnimmt, ein Minimum erreicht und dann relativ langsam ansteigt. Das Minimumfunkenpotential V_{min} ist bei gegebenen Elektroden eine charakteristische Gaskonstante.

Das Funkenpotential zeigt in Edelgasen folgendes Verhalten: bei kleinen q-Werten, d. h. (bei gegebenem d) bei sehr geringen Drucken, ist V bei den Edelgasen höher als bei mehratomigen Gasen. Sehr reine Edelgase sind im verdünnten Zustand schlechte Leiter. Bisweilen wird in ihnen die Erscheinung des „Pseudohochvakuums" beobachtet, d. h. der Strom setzt auch bei starker Überschreitung des Funkenpotentials nicht ein (s. Ramsay und Collie[397]), Knipping[1123]), Günther-Schulze[1124])).

Das Minimumpotential V_{min} liegt bei den Edelgasen, insbesondere im Helium und Neon, bei relativ hohen Werten von q, d. h. bei ziem-

lich hohem Druck. Auch ist dieses Minimumpotential kleiner als in den unedlen Gasen. Tabelle 119 gibt die Zusammenstellung der V_{min}-Werte.

Tabelle 119.

Das minimale Funkenpotential V_{min} in Volt. $q = p \cdot d$ (p in mm Hg, d in mm).

	Strutt[1105]) Messing-Elektroden		Gill, Pidduck[1098]) Zink-Elektroden		Watson[1117]) Al-Elektroden		Ayres[1099]) Ag-Elekröden	
	q	V_{min}	q	V_{min}	q	V_{min}	q	V_{min}
He	27	260	35	203	–	–	–	–
He rein	–	–	40	156	–	–	–	–
Ne	–	–	–	–	42	200	–	–
Ar	–	–	7,5	233	–	–	–	–
Ar rein	–	–	–	–	–	–	13	194

Man sieht aus Tabelle 119, wie stark die Lage und Höhe des Minimumpotentials von geringen Verunreinigungen abhängig ist.

Der Anstieg des Funkenpotentials bei höheren q-Werten ist bei den Edelgasen auffallend flach. Aus diesem Grunde sind die Edelgase bei hohen Drucken sehr „gute Leiter". Noch bei Atmosphärendruck lassen sie die Entladung leicht durch. Zahlenwerte für die Funkenpotentiale bei höherem Druck findet man außer in den in Tabelle 119 schon erwähnten Arbeiten noch in der ersten Arbeit von Collie und Ramsay[397]) sowie bei Ritter[1106]) und Holst und Koopmans[1118]). Bouty[1107–1115]) hat in zahlreichen Untersuchungen die Spannung gemessen, bei der ein elektrodenloses, zwischen zwei Kondensatorplatten gebrachtes gasgefülltes Rohr aufleuchtet und einen merklichen Strom durchläßt. Das auf diese Weise bestimmte Funkenpotential stellte er — bei konstantem Elektrodenabstand und Temperatur — als eine lineare Funktion des Druckes p dar ($V = a + bp$); offenbar ist eine solche Darstellung nur in genügender Entfernung vom Minimumpotential V_{min} möglich (etwa von 10 mm Hg aufwärts). Die Größe $b \left(= \frac{dV}{dp} \right)$ nannte Bouty „dielektrische Kohäsion". Sie ist bei reinen Edelgasen um eine Zehnerpotenz kleiner als bei unedlen Gasen; den kleinsten Wert hat sie beim Neon.

Die kleine dielektrische Kohäsion ist also die Ursache dafür, daß die Edelgase bei hohen Drucken die Entladung leicht durchlassen. Eine Folge davon ist eine zuerst von Collie[1116]) am Neon, dann von Kamerlingh-Onnes[1359]) und Fischer und Hähnel[367]) am Helium und Argon beobachtete Erscheinung: wenn man Quecksilber in einem edelgasgefüllten Rohr schüttelt, so leuchtet das Gas auf; die durch Reibung des Quecksilbers am Glas erzeugten Potentialdifferenzen genügen, um einen merklichen Strom im Gas hervorzurufen.

Auch der Anstieg des Funkenpotentials mit zunehmendem q, also die dielektrische Kohäsion, wird sehr stark durch geringe Beimengungen beeinflußt. Dieser Einfluß wurde z. B. von Gill und Pidduck[1097, 1098]) und Ayres[1099]) bemerkt, und besonders eingehend von Bouty[1108, 1110, 1112, 1113]) studiert, der ihn rechnerisch zu fassen suchte. Versuche, die dielektrische Kohäsion zur quantitativen Analyse und Reinheitsprüfung der

Edelgase zu verwenden, wurden schon S. 139 und 142 besprochen. Auf der starken Zunahme des Funkenpotentials durch Verunreinigungen beruht die S. 160 erwähnte Vorschrift, das Argon bei der Füllung von Glühlampen mit Stickstoff zu verdünnen.

Zur Theorie des Funkenpotentials sei folgendes erwähnt: nach Townsend rufen bei kleiner Spannung nur Elektronen eine ionisierende Wirkung im Gas hervor. Bei Erhöhung der Spannung reicht die Stoßionisation durch Elektronen nicht aus, um das beobachtete Anwachsen der Stromstärke zu erklären. Townsend nimmt an, daß auch die positiven Ionen bei höherer Spannung anfangen, ionisierend zu wirken. Bei einer bestimmten Spannung steigt die Ionenneubildung formelmäßig ins Unendliche — dieses ist das Funkenpotential. Auf dieser Grundlage berechneten Townsend und seine Mitarbeiter[1097—1104]) u. a. auch die Funkenpotentiale der Edelgase.

Nach Holst und Oosterhuis[1119—1122]) erklärt diese Theorie nicht die Abhängigkeit des Funkenpotentials vom Elektrodenmaterial, die diese Forscher (vgl. auch Watson[1117])) beobachtet haben. Sie nehmen an, die positiven Ionen tragen zur Stromverstärkung nicht durch Ionisation von Gasatomen, sondern nur durch Erzeugung neuer Elektronen beim Aufprall auf die Kathode bei; daher hat die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Kathodenmaterial eine wesentliche Bedeutung für das Funkenpotential. Sie fanden im Neon bei sonst gleichen Bedingungen V = 145 Volt mit Mg-, 165 Volt mit Fe- und 170 Volt mit Kohleelektroden; nach Watson[1117]) beträgt das Minimumpotential im Neon bei Verwendung von K/Na-Elektroden nur 145 Volt, gegen 200 Volt an Aluminium (Tabelle 121).

2. **Spitzen-, Büschel- und stille Entladung.** Diese Entladungsformen stehen dem Townsend-Strom infolge ihrer geringen Stromdichte am nächsten. Die stille Entladung wurde im He/Ne-Gemisch von Sachs[1124e]), die Spitzen- und Büschelentladung im He und Ar von Warburg[1124a]), Ewers[1124b]) und Przibram[1124c, 1124d]) untersucht.

3. **Die Glimmentladung.** Von den Entladungsarten, die sich nach dem Erreichen des Funkenpotentials ausbilden, ist die Glimmentladung am meisten untersucht worden; doch liegt eine vollständige Theorie der Erscheinungen auch in diesem Falle nicht vor. Der kontinuierliche Übergang vom Townsend-Strom zur Glimmentladung ist im He/Ne-Gemisch von Seeliger und Schmekel[1125a]) verfolgt worden.

Charakteristisch für die voll ausgebildete Glimmentladung ist, daß sich gewisse geometrische Abmessungen der leuchtenden Teile sowie der Potentialverlauf in ihnen in weiten Grenzen von den äußeren Bedingungen (Entfernung der Elektroden, Stromstärke) als unabhängig erweisen. Nur wenn die Stromstärke so groß wird, daß die Kathode ganz von der Entladung überzogen wird, werden die charakteristischen Größen — Kathodenfall, kathodische Stromdichte, Dunkelraumlänge — veränderlich.

Erscheinungen an der Kathode. An der Kathode liegt die erste leuchtende kathodische Schicht; dann folgt der kathodische Dunkelraum, dann das negative Glimmlicht. Aston[1131]) hat im H_2 und He einen neuen Dunkelraum dicht an der Kathode beobachtet; Holst und Oosterhuis[1139]) bestätigten diese Angabe auch für Neon. Beobachtungen über diesen Dunkelraum siehe auch bei Kossel[1140]).

Nach Holm[1135a]) ist in reinen Edelgasen (Helium) das Glimmlicht besonders ausgedehnt und verschwommen, der scharfe „Glimmsaum" an

der Seite der Kathode fehlt völlig. Über mehrfache Glimmlichter (Aureolen) in Edelgasgemischen (He/Ne, He/Ar) haben Seeliger und Mierdel[1070]) ausführlich berichtet.

Über die Farbe der verschiedenen kathodischen Entladungsteile gibt folgende Tabelle von Gehlhoff (s. Bär[1125]), S. 185) Auskunft. (Über die Farbe der Kapillare in Geißlerröhren s. Tabelle 50, S. 125.)

Tabelle 120.
Entladungsfarbe nach Gehlhoff.

	Erste kathod. Schicht	Dunkelraum	Negatives Glimmlicht
He	rot	smaragdgrün	blaßgrün
Ne	gelb	dunkelrot	rot bis orange
Ar	rosa	violett	bläulich
Kr	–	gelbgrün	grün
X	–	olivgrün	blauweiß

Die wichtigste Größe ist im kathodischen Entladungsgebiet der Kathodenfall. Dieser wird von verschiedenen Beobachtern verschieden definiert, weshalb auch die einzelnen Messungen nicht unmittelbar vergleichbar sind. Die einen messen den Potentialabfall bis zur Grenze Kathodendunkelraum/negatives Glimmlicht, die andern bis zu einer Stelle in der Mitte oder am äußern Rande des Glimmlichtes. Wenn auch die Feldstärke im Glimmlicht viel kleiner ist als im Dunkelraum, so fallen die nach der zweiten Methode bestimmten Zahlen doch merklich größer aus.

Tabelle 121.
Normaler Kathodenfall K_n in Edelgasen in Volt.

Elektrode	in He	in Ne	in Ar	Elektrode	in He	in Ne	in Ar
K	69 (M)	68 (CV)	**64** (G)	Sn	–	–	**124** (R)
	59 (G)	–	–	Pb	–	–	**124** (R)
Na/K	79 (M)	74 (CV)	**63** (D)				
	79 (D)	–	–	Bi	137 (Df)	–	**136** (R)
Na	80 (M)	75 (CV)	–	Sb	–	–	**136** (R)
Cu	177 (Df)	–	**131** (R)	Mo	–	115 (CV)	–
Ag	162 (Df)	–	**132** (R)	W	–	125 (CV)	–
Au	–		**132** (R)				
				Fe	161 (Df)	153 (Sch)	**131** (R)
Mg	125 (Df)	94 (CV)	**118** (R)		160 (Sch)	–	165 (Sch)
Ca	–	86 (CV)	–		(253) (H)	–	175 (R)
Zn	143 (Df)	–	**119** (R)	Ni	–	–	**133** (R)
Al	141 (Df)	120 (CV)	**100** (R)	Pt	(226) (S)	152 (CV)	**132** (R)
	–	–	100 (S)		160 (Df)	–	163 (D)
	–	–	158 (R)		165 (D)	–	167 (S)
Tl	–	125 (CV)	–	Pt plat.	168 (Df)	–	–
				C	–	217 (CV)	–
Kr an Fe: $K_n = 215$ (Sch)				**X** an Fe: $K_n = 306$ (Sch)			

CV = Compton, van Voorhis[1138]), D = Dember[1130]), Df = Defregger[1128]), G = Gehlhoff[1135]), Sch = Günther-Schulze[1147, 1149]), H = Heuse[1127]), M = May[1129]), R = Rottgardt[1132]), S = Strutt[1126]).

Die eingeklammerten Zahlen aus den ersten Messungen von Strutt und Heuse sind offenbar zu hoch (unreines Gas?). Fett gedruckte Zahlen bedeuten den Potentialabfall bis zur inneren Grenze des negativen Glimmlichtes, bei den übrigen Messungen ist auch ein Teil oder das ganze Gefälle im Glimmlicht im Kathodenfall einbegriffen. Bei den Messungen von Günther-Schulze wurde direkt die Spannung zwischen der Kathode und Anode gemessen, die so nahe an einander gebracht wurden, daß die positiven Lichterscheinungen fehlten. Unter diesen Umständen verschwindet nach Günther-Schulze auch der Anodenfall, so daß die Elektrodenspannung gleich dem Kathodenfall wird.

Messungen des Kathodenfalles in Gasgemischen wurden von Günther-Schulze[1144, 1147]) ausgeführt.

Weitere Messungen des Kathodenfalles im He, Ne und Ar siehe bei Watson und Paranjpé[1136]) und Paranjpé[1137]).

Solange die ganze Kathode nicht von der Entladung überzogen ist, bleibt nicht nur der Kathodenfall, sondern auch die Stromdichte an den von der Entladung bedeckten Teilen der Kathode konstant. Diese normale kathodische Stromdichte j_n ist also eine zweite für die Kombination Gas/Metall (bei gegebenem Druck und Temperatur) charakteristische Konstante. Sie ist nach Günther-Schulze[1143]) dem Quadrat des Druckes p proportional, so daß $\sqrt{j_n} = \text{const.}\ p$ ist. Folgende Tabelle 122 enthält die von Günther-Schulze bestimmten Absolutwerte von j_n an ebenen Platinkathoden.

Tabelle 122.
Normale kathodische Stromdichte an Pt
j_n in mAmp./qcm bei $p = 1$ mm Hg.

für He	Ne	Ar
$j_n = 0{,}01075$	0,0181	0,141

Eine dritte kathodische Konstante ist die normale Fallraumdicke d_n, d. h. die Länge des Entladungsteils, auf den sich der Kathodenfall verteilt. Sie umfaßt die erste leuchtende Kathodenschicht und den kathodischen Dunkelraum. Auch d_n bleibt konstant, solange K_n und j_n normal sind. Für die Abhängigkeit der Fallraumdicke d_n vom Druck gibt Günther-Schulze[1143, 1149]) das Gesetz $p\,d_n = \text{const.}$ Folgende Tabelle 123 gibt die Absolutwerte der Konstante:

Tabelle 123.
Normale Fallraumdicke d_n in cm bei $p = 1$ mm Hg.

	He	Ne	Ar	Kr	X
d_n an Al	1,32	0,637	0,285	—	—
d_n an Fe	1,66	0,722	0,356	0,26	0,23

Nach dem Gesetz $p\,d_n = \text{const.}$ beträgt d_n stets die gleiche Anzahl von mittleren freien Weglängen (60—120 in den Edelgasen an Al und Fe).

Über den Einfluß eines transversalen Magnetfeldes auf die Größen K_n, j_n und d_n in Edelgasen hat Günther-Schulze[1146]) Versuche angestellt.

Im Gebiet des anomalen Kathodenfalles K_a in Edelgasen, sind die Untersuchungen von Aston und Watson[1134]) zu nennen. Sie fanden, daß die von Aston schon früher aufgestellten Beziehungen

$$(1) \qquad K^a = A + \frac{B\sqrt{j_a}}{p}$$

und

$$(2) \qquad d_a = \frac{C}{p} + \frac{D}{\sqrt{j_a}} \qquad (A, B, C, D = \text{Konstanten})$$

zwischen dem anomalen Kathodenfall K_a, der anomalen kathodischen Stromdichte j_a und anomaler Fallraumdicke d_a auch auf die Edelgase anwendbar bleibt.

Auf die von verschiedenen Seiten angegebenen Vorstellungen über den Mechanismus des Zustandekommens der kathodischen Entladungsteile kann hier nicht eingegangen werden, da keine von diesen Theorien als allgemein anerkannt gelten kann (vgl. Bär[1125]), S. 229). Eine befriedigende Theorie müßte die Abhängigkeit des Kathodenfalles nicht nur von der Gasart, sondern auch vom Elektrodenmaterial richtig ergeben. Eine solche Abhängigkeit ist unbedingt vorhanden, und zwar in dem Sinne, daß der Kathodenfall (und das damit offenbar eng verwandte Funkenpotential) um so kleiner ausfällt, je geringer die Ablösearbeit der Elektronen aus dem Kathodenmetall ist (s. Günther-Schulze[1145])). Daher wird er für die Alkalimetalle besonders klein. Auch an erhitzten Oxydkathoden oder glühenden Metallkathoden wird der Kathodenfall infolge erleichterten Elektronenaustritts erniedrigt oder ganz aufgehoben. Die Abhängigkeit von der Natur des Gases scheint darin zu bestehen, daß der Kathodenfall mit abnehmender Elektronenaffinität abnimmt und daher für die Edelgase am kleinsten, für die Halogene am größten ist. Über einen Zusammenhang mit der Ionisierungsspannung siehe Schüler[1141]).

Wegen der Theorie der kathodischen Entladungsteile sei außer auf Bär[1125]) noch auf die Originalarbeiten von Aston[1133, 1142]) und Günther-Schulze[1143, 1148]) verwiesen.

Erscheinungen an der Anode. Für den Potentialsprung an der Anode (Anodenfall) kann zwar ein „normaler" Wert angegeben werden; jedoch stellt sich dieser nur bei Erreichung einer gewissen Stromdichte ein, und ist für die Existenz der Entladung nicht unbedingt erforderlich; nach Günther-Schulze verschwindet er z. B. plötzlich, wenn die Anode bis in das negative Glimmlicht vorgeschoben wird. Für die Größe des normalen Anodenfalles A_n scheint allgemein die Regel $A_n = V_J$ zu gelten (V_J = Ionisierungsspannung des Gases). Der Anodenfall wurde im Neon von Penning[1151, 1151a]), im Argon von Partzsch[1150]) untersucht. Nach Penning gibt es im Neon drei Formen von Glimmentladung: zwei mit verschiedenartigen Anodenglimmlichtern und einem Anodenfall von ca. 21 Volt und eine ohne Anodenglimmlicht und mit verschwindendem Anodenfall. Partzsch fand in Argon bei kleiner Stromstärke $A_n = 16$ Volt.

Mittlerer Entladungsteil. Der mittlere Entladungsteil umfaßt den Faradayschen Dunkelraum und die (geschichtete oder ungeschichtete) positive Säule. Diese Entladungsteile sind im hohen Maße von den Dimensionen des Entladungsgefäßes abhängig. In langen, engen Röhren bildet die positive Säule den Hauptbestandteil der Entladung (Glimm-

röhren von Moore und Claude!); in weiten Entladungsgefäßen verschwindet sie fast gänzlich; der Faradaysche Dunkelraum breitet sich bis zum Anodenglimmlicht aus. Bei Annäherung der Anode an die Kathode können diese beiden Entladungsteile zum Verschwinden gebracht werden.

Über die Farbe der mittleren Entladungsteile gibt die folgende Tabelle 124 Auskunft:

Tabelle 124.

Aussehen der mittleren Entladungsteile in den Edelgasen.

	Ungeschichtete Säule	Geschichtete Säule		
		Kopf	Erster Saum	Zweiter Saum
He	violettrot	violett	gelb oder grün	gelb oder grün
Ne	orange	–	–	–
Ar	tiefrot oder blau	–	–	–

In sehr weiten Entladungsröhren mit fehlender positiver Säule soll der Potentialgradient im mittleren Entladungsteil konstant und dem Druck umgekehrt proportional sein; d. h. der Potentialabfall pro freie Weglänge (Weglängengradient) ist eine Stoffkonstante. Dieser „Normalgradient" nimmt nach Günther-Schulze[1153]) folgende Werte an:

Tabelle 125.

Normal-Potentialgradient bei 1 mm Druck E in Volt/cm und Normal-Weglängengradient g in Volt/Weglänge.

	He	Ne	Ar	H_2	O_2
E	0,80	0,49	1,04	2,23	50,0
g	0,066	0,028	0,031	0,115	0,93

Aus Tabelle 125 ist ersichtlich, um wieviel kleiner der Potentialgradient in Edelgasen als in mehratomigen, besonders elektronoaffinen Gasen ist.

Der Potentialgradient in der ungeschichteten positiven Säule ist auf der ganzen Länge der Säule konstant, hängt aber in verwickelter Weise von Stromdichte und Gasdruck ab. Folgende Tabelle 126 ermöglicht einen Vergleich der einatomigen mit den mehratomigen Gasen. Zahlen von Claude[463 e, f, g]), die den Potentialgradienten in der positiven Säule der technischen Neonröhren in Abhängigkeit vom Rohrdurchmesser charakterisieren, sind S. 156 angeführt worden.

Tabelle 126.

Potentialgradient in der positiven Säule.

	He	N_2	Hg	H_2
Druck in mm Hg	8,0	8,0	9,2	8,0
Durchmesser mm	25	15	24	15
Stromstärke m Amp	0,52	1,2	0,35	1
Gradient Volt/cm	22,7	157	14,8	117

Die geschichtete Säule soll nach Gehlhoff[1135]) in ganz reinen Gasen überhaupt nicht auftreten (vgl. aber Banerji[1153a])). Beobachtungen über die geschichtete Säule im Helium mit Spuren Neon siehe bei McCurdy und Dalton[1153b]); vgl. auch eine frühere Arbeit von Holm[1152]).

Druckdifferenzen und Entmischungsvorgänge. In der Glimmentladung findet eine Materienübertragung statt, die zum Auftreten von Druckdifferenzen und Entmischungsvorgängen in Gasgemischen führt. Untersuchungen dieser Erscheinungen in Edelgasröhren haben Hamburger[1154]), Rüttenauer[1154a]) und Skaupy[354, 355, 1030, 1031]) ausgeführt. Über ihre Ausnutzung zur Trennung von Edelgasgemischen wurde S. 108 berichtet.

Über das Verschwinden des Gases aus den Entladungsröhren (clean up) siehe S. 286 ff.

Nicht-stationäre Formen der Glimmentladung. Zu den nicht-stationären Formen der Glimmentladung gehört die durch Wechselstrom hervorgerufene Glimmentladung sowie die sog. elektrodenlose Ringentladung. Über die Eigenschaften der Wechselstrom-Entladung in Edelgasen siehe z. B. Seeliger[1156]), Rüttenauer[1156a]), Mauz und Seeliger[1156b]), Kirchner[1156c]) und Klarfeld[1156d]). Über bewegliche Streifen in der gewöhnlichen Glimm- (und Bogen-)Entladung in Neon und Argon berichten Aston und Kikuchi[1156e]), Kikuchi[1156f]), Whiddington[1156g]) und Samson[1156h]); vgl. auch Penning[1156i]). Die elektrodenlose Ringentladung, die in einem gasgefüllten Gefäß entsteht, welches von einer mit hochfrequentem Wechselstrom betriebenen Spule umgeben ist, wurde in Helium und Argon durch Strutt[1126]), Donaldson[1155]) und Wachsmuth und Winawer[1155a]) untersucht; über ihre Anwendung zu Spektralbeobachtungen am Ne, Ar, Kr und X (Erzeugung der höheren Spektren) durch L. und E. Bloch und Déjardin s. S. 260. Fischer[1156k]) untersuchte die im Argon durch Tesla-Ströme hervorgerufene Entladung.

Molekulare Eigenschaften der Edelgase.

Im Gegensatz zu den bis jetzt behandelten „atomaren" Eigenschaften sollen nun diejenigen Eigenschaften der Edelgase besprochen werden, für deren Beschreibung das einfache Atommodell der kinetischen Molekulartheorie weitgehend genügt. Dieses Modell stellt ein kugelsymmetrisches Gebilde dar; wenn zwei solche Gebilde auf eine gewisse Entfernung zusammenkommen, stoßen sie sich erfahrungsgemäß ab. Dieses kann in zweifacher Weise gedeutet werden:

a) Die Molekeln sind feste Kugeln von bestimmtem Durchmesser σ, die beim Zusammenstoß elastisch voneinander abprallen.

b) Die Molekeln sind Kraftzentren, die von einem mit einer hohen Potenz der Entfernung abfallenden abstoßenden Feld umgeben sind

$$F_n = \lambda_n \cdot \frac{1}{r^n} \tag{1}$$

wo F_n die abstoßende Kraft bedeutet, λ_n ein Proportionalitätsfaktor und n eine nicht zu kleine Zahl ist ($n = 5$ im speziellen Molekularmodell von Maxwell, $n =$ beliebige Zahl in den allgemeinen Formeln von Chapman und Enskog).

In einer größeren Entfernung üben aber erfahrungsgemäß die Molekeln eine anziehende Kraft F_m aufeinander aus. Die Molekulartheorie deutet dieses durch die Annahme eines relativ langsam abfallenden anziehenden Kraftfeldes:

$$F_m = \lambda_m \cdot \frac{1}{r^m}, \tag{2}$$

wo m eine relativ kleine Zahl ist.

Die Vorstellung von der anziehenden Kraft (2) kann man mit derjenigen der festen elastischen Kugel kombinieren; dann entsteht das Bild:

c) Die Molekel ist eine starre Kugel, von einem schwachen, langsam abfallenden anziehenden Feld umgeben („Sutherlandsche Molekel").

Man kann aber auch die anziehende Kraft (2) mit der abstoßenden (1) kombinieren; dann entsteht das allgemeinste Bild:

d) Die Molekel ist ein Kraftzentrum, umgeben von einem anziehenden und einem abstoßenden Feld; in der nächsten Nähe überwiegt das abstoßende Feld, jedoch nimmt es mit der Entfernung rascher ab, so daß auf weiterer Entfernung die Anziehung stärker wird.

Im Bild a) und c) hat die Molekel einen bestimmten Durchmesser σ, und ist daneben nach c) noch durch die Konstanten λ_m und m des anziehenden Feldes charakterisiert. Nach b) und d) kann ein Molekulardurchmesser nur konventionell definiert werden, z. B. nach Jones als

mittlere Entfernung der Zentren von 2 Molekeln beim Zusammenstoß bei 1^0 abs. Die Molekel wird charakterisiert: nach b) durch die zwei Konstanten λ_n und n, und nach d) durch die vier Konstanten λ_n, n, λ_m und m.

1. Molekulargewicht.

Eigenschaften, die in direkter Beziehung zu dem Molekulargewicht stehen, sind die Gasdichte und die Ausflußgeschwindigkeit aus feinen Öffnungen. Diese beiden Eigenschaften können daher zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogen werden. Bei den Edelgasen, die keine Verbindungen eingehen und nur geringe Löslichkeit besitzen, liegt darin praktisch auch der einzige Weg zur Atomgewichtsbestimmung.

Gasdichte.

1. **Rohe Bestimmungen.** In erster Annäherung, bei der Annahme der vollständigen Gültigkeit der idealen Gasgesetze, ist das Molekulargewicht einfach gleich der Gasdichte, bezogen auf die Dichte des $O_2 = 32$ (bei gleichem Druck und Temperatur). Wir stellen in Tabelle 127 die Ergebnisse solcher rohen Molekulargewichtsbestimmungen zusammen, die in erster Linie den grundlegenden Arbeiten von Rayleigh, Ramsay und seinen Mitarbeitern entstammen.

Tabelle 127.

Dichte der Edelgase D bez. auf $O_2 = 32$. (Präzisionsbestimmungen s. Tabelle 128.)

	Jahr	D
Helium		
Ramsay[32])	1895	3,89
Ramsay, Collie, Travers[50])	1895	4,30 – 4,41
Langlet[33])	1895	4,00
Ramsay, Collie[51])	1896	4,10 – 4,16
Hagenbach[59])	1897	4,06
Ramsay, Travers[53])	1898	3,96
Ramsay, Travers[60])	1901	3,98
Schultze[1211]) und Schwarze[1245])	1901/3	4,17
Olszewski[428])	1905	3,99
Kamerlingh-Onnes[430])	1908	3,98 – 4,08
Schierloh[1213])	1908	3,963
Schmitt[1214])	1909	3,958
Lonius[1257])	1909	3,958
Neon		
Ramsay, Travers[60]) *)	1901	19,92
Aston[1191]) **)	1914	20,19
Poser[1257 a])	1917	20,02
Grollmuss[1257 b])	1918	20,03
Argon		
roh:		
Ramsay[4])	1893	39,80
Rayleigh[57])	1893	39,88
Lab. von Dorn ***)	1901 – 1917	39,88
Fischer, Ringe[378])	1908	39,88
Fischer, Hähnel[367])	1909	39,89
rein:		
Ramsay, Travers[59])	1898	39,914
Schierloh[1213])	1908	39,928
Lonius[1257])	1909	39,938
Krypton		
Ramsay, Travers[60])	1901	81,56
Ramsay[88])	1903	81,62
Xenon		
Ramsay, Travers[60])	1901	127,64
Emanation		
Gray, Ramsay[1106])	1911	223

*) Korr. durch Rudorf[1230]). **) Genaue Messung mit einer Mikrowage. ***) Mittelwert aus den Messungen von Schultze[1210]), Schwarze[1245]), Mehliss[1243]), Niemeyer[1275]), Tänzler[1212]), Schmidt[1250]) und Poser[1257 a]) im Laboratorium von Dorn in Halle. Auch die Messungen von Schierloh, Schmitt, Lonius und Grollmuss stammen aus diesem Laboratorium.

22*

Die Bestimmung der Dichte der RaEm durch Gray und Ramsay[1196]) bildet bis jetzt die einzige direkte Wägung eines bekannten Emanationsvolumens. Sie konnte verständlicherweise mit keiner hohen Genauigkeit ausgeführt werden. Der Wert D = 223, der mit dem „theoretischen" Atomgewicht RaEm = 222 (S. 344) gut übereinstimmt, ist ein Mittelwert aus stark voneinander abweichenden Einzelbestimmungen (s. S. 344).

2. **Präzisionsbestimmungen der Normalgasdichte.** Bei der genauen Bestimmung des Molekulargewichts müssen die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen berücksichtigt werden, und zwar a) bei der Reduktion der gemessenen Dichten auf Normalbedingungen (Berechnung der Normaldichte, bzw. des Normallitergewichts L_0), und b) bei der Berechnung des Molekulargewichts M aus der Normaldichte.

Die genaueren Bestimmungen der Normallitergewichte der Edelgase sind in Tabelle 128 zusammengestellt.

Tabelle 128.

Präzisionsbestimmungen der Normallitergewichte L_0 der Edelgase.
α = Ausdehnungskoeffizient (vgl. Tabelle 173). K = Kompressibilität (vgl. Tabelle 171).

	Beobachter	Jahr	L_0	Bemerkungen
He	Watson[1187])	1910	0,1782	Wägung bei 760 mm und 20°; reduz. mit $\alpha = 0{,}003663$
	Heuse[1188])	1913	$0{,}1785_6$	Wägung bei 630–760 mm, 11–14°; reduz. mit $\alpha = 0{,}003662$
	Taylor[1189])	1917	0,17850	Vergleich des Auftriebs im He von 815 mm und O_2 von 102 mm (hydrostatische Druckwage)
	„	„	0,17835	Dass. reduz. nach Guye[1199]) mit $K_{O_2} = -0{,}000965$, $K_{He} = 0$
	„	„	0,17834	Dass. reduz. nach van Laar[1200]) mit $K_{O_2} = -0{,}001028$, $K_{He} = +0{,}0005$
	Baxter u. Starkweather[1190], [1190a])	1925 1926	0,17845 0,17846	Mittel aus 3 Wägungen bei 760 mm Mittel aus 6 Wägungen bei 760 mm und 4 Wägungen bei 380 mm; $K_{He} = 0$
Ne	Watson[1187])	1910	0,9002	1) 7 Best. bei 20°, reduz. mit $\alpha = 0{,}003663$, (Mittel 0,9003) und 2) 5 Best. bei 0° (Mittel 0,8999)
	Leduc[1192])	1918	0,8985	Dichte 0,695 bez. auf Luft = 1, umgerechnet von v. Laar mit $L_{Luft} = 1{,}2928$; korr. auf 0,2 Proz. N_2
Ar	Schultze[1193])	1915	1,78376	3 Wägungen bei 732–737 mm, 0°, reduz. mit $K_{Ar} = -0{,}00091$
	Holst u. Hamburger[321])	1916	1,7834	„Vorläufige Messung"
	Leduc[1193a])	1918	1,7824	Dichte 1,3787 bez. auf Luft = 1; umgerechnet von v. Laar mit $L_{Luft} = 1{,}2928$
	Moles[1194])	1927	1,7833	Wahrscheinlichster Mittelwert aus allen Messungen an reinem Ar und Rohargon
Kr	Moore[1195])	1908	3,708	Wägungen bei 0° und 474–772 mm, umgerechnet von Watson[1198])
X	Moore[1195])	1908	5,851	Wägungen bei 0° und 446–521 mm, umgerechnet von Watson[1198])

Von diesen Messungen sind diejenigen an Kr und X sicher noch nicht genau genug; die Reduktion nach den idealen Gasgesetzen muß bei Krypton und Xenon auch über kleine Druckdifferenzen zu merklichen Fehlern führen.

3. **Berechnung des Molekulargewichts aus der Normalgasdichte.** Gleiche Volumina von einem Edelgas und von Sauerstoff enthalten bei gleicher Temperatur und Druck nicht genau dieselbe Anzahl von Molekeln, da das Avogadrosche Gesetz nur annähernd gültig ist. Daher gibt das Verhältnis $\frac{L_0(\text{Gas})}{L_0(\text{Sauerstoff})} \cdot 32$ nicht das genaue Molekulargewicht M. Die Gastheorie nimmt an, daß bei unendlicher Verdünnung ($p = 0$ bzw. $v = \infty$) die Abweichungen von idealen Gesetzen bei allen Gasen verschwinden. Der Grenzwert des Verhältnisses

$$(1) \qquad \left(\frac{L_{\text{Gas}}}{L_{\text{Sauerstoff}}}\right)_{p=0} \cdot 32$$

— das sogen. „Grenzdichteverhältnis" — muß daher das wahre Molekulargewicht ergeben. Für $p = 0$ nimmt der Ausdruck (1) zunächst die unbestimmte Form $\frac{0}{0}$ an. Um seinen wahren Wert zu ermitteln, kann man die Beziehung

$$(2) \qquad \frac{L_{\text{Edelgas}}}{L_{\text{Sauerstoff}}} = \frac{(p\,v)_{\text{Sauerstoff}}}{(p\,v)_{\text{Edelgas}}}$$

benutzen, wo v das spez. Volumen beider Gase bei gleichem p und T bedeutet. Daher gilt auch im Grenzfall

$$(3) \qquad \left(\frac{L_{\text{Edelgas}}}{L_{\text{Sauerstoff}}}\right)_{p=0} = \left(\frac{(p\,v)_{\text{Sauerstoff}}}{(p\,v)_{\text{Edelgas}}}\right)_{p=0} = \frac{[(p\,v)_{\text{Sauerstoff}}]_{p=0}}{[(p\,v)_{\text{Edelgas}}]_{p=0}};$$

denn die Produkte $p\,v$ besitzen, jedes für sich, einen endlichen Grenzwert für $p = 0$, den wir für $t = 0^0$ C mit $(p\,v)_0$ bezeichnen. Dieser kann graphisch oder rechnerisch ermittelt werden, wenn der Verlauf der 0^0-Isotherme $p\,v = f(p)$ in der Gegend von 0—1 Atm. direkt gemessen wurde, oder wenn eine für dieses Gebiet gut passende Zustandsgleichung vorhanden ist. Es sei nun angenommen, daß die Kurve $p\,v = f(p)$ für $t = 0^0$ zwischen 0 und 1 Atm. genügend gut durch eine Gerade wiedergegeben wird, d. h. daß die Kompressibilität $\frac{d(p\,v)}{d\,p}$ in diesem Gebiet konstant ist. Wir messen dabei $p\,v$ in Vielfachen von $(p\,v)_0$, und bezeichnen die Kompressibilität zwischen 0 und 1 Atm., bei 0^0 einfach mit K statt mit K_0^{0-1}, wie auf S. 391 ff. Die dort in Tabelle 171 angeführten Werte von K_0^{0-1} sind zwar mit den Einheiten $p\,v = 1$ für $p = 1$ Atm. berechnet worden, während wir hier mit $p\,v = 1$ für $p = 0$ rechnen; praktisch ist jedoch der Unterschied zwischen $(p\,v)_0$ und $(p\,v)_{1\,\text{Atm.}}$ so gering, daß wir die Werte der Tabelle 171 ohne Umrechnen benutzen können.

Es ist nun

$$(3\,a) \qquad (p\,v)_{0^0,\,1\,\text{Atm.}} = (p\,v)_0\,(1 + K).$$

Man bekommt daher aus (1), (3) und (3a)

$$(4) \qquad M = \frac{[(p\,v)_{0^0,\,1\,\text{Atm.}}]_{\text{Sauerstoff}}}{[(p\,v)_{0^0,\,1\,\text{Atm.}}]_{\text{Edelgas}}} \cdot \frac{(1 + K)_{\text{Edelgas}}}{(1 + K)_{\text{Sauerstoff}}} \cdot 32$$

oder, wenn man das Verhältnis $\frac{(p\,v)_{\text{Sauerstoff}}}{(p\,v)_{\text{Edelgas}}}$ wieder durch $\frac{L_{\text{Edelgas}}}{L_{\text{Sauerstoff}}}$ ersetzt:

$$(5) \qquad M = \frac{[L_0\,(1 + K)]_{\text{Edelgas}}}{[L_0\,(1 + K)]_{\text{Sauerstoff}}} \cdot 32.$$

Tabelle 129.

Berechnungen des Molekulargewichts M der Edelgase aus der Normaldichte L_0 und der Kompressibilität K.

	Berechnung von	Jahr	Benutzte Werte von			M
			L_0 in g	K (vgl. Tab. 171)	V_M in Litern	
He	Watson, Burt[1187])	1910	0,1782	0 [B]	22,415	3,994
	Heuse[1188])	1913	0,17856	0 [B]	"	4,002
	Ramsay, Rudorf[B]), S. 112	1918	0,17856 [H]	0,001 [G]	"	3,998
	Guye[1199])	1918	0,1782 [W]	0 [B]	"	3,998
	v. Laar[1200])	1919	0,17835 [TG]	0,0005 [O]	22,4156	4,000
	v. Laar[1289]), S. 33	1923	0,17834 [TL]	0,0005 [O]	22,417	4,000
	Baxter, Starkweather[1190, 1190 a])	1925/6	0,1784	0	22,4115 – – 22,4160	3,996 – –4,0004
Ne	Watson, Burt[1187])	1910	0,9002	0,00105 [B]	22,415	20,200
	Leduc[1192])	1914	0,9002	0,0004	"	20,15
	v. Laar[1200])	1919	0,9002 [W]	0,0002 – 4	22,4156	20,185
	v. Laar[1289]), S. 43	1923	0,8985 [Le]	0,0004 [OC]	22,417	20,15
Ar	Guye[1197])	1905	1,7802 [Ra]	– 0,00075	22,412	39,865
	Watson[1198])	1910	1,7809 [RT]	– 0,00093 [MW]	22,415	39,88
	Schultze[1193])	1916	1,78376	– 0,0009 [Hb]	"	39,945
	Ramsay, Rudorf[B]), S. 198	1918	1,7826 [?]	– 0,00084 [G]	"	39,92
	Leduc[1193 a])	1918	1,78376 [Sch]	– 0,001	"	39,91
	v. Laar[1200])	1919	1,7836 [Sch]	– 0,000970	22,4156	39,95
	v. Laar[1289]), S. 48	1923	1,7837 [Sch]	– 0,0077 [OC]	22,417	39,95
	Moles[1194])	1927	1,7833 [MW]	– 0,0009 [MW]	22,415	39,94
Kr	Watson[1198])	1910	3,708 [M]	– 0,00215 [G]	22,415	82,92
	Ramsay, Rudorf[B]), S. 259	1918	3,709 [M]	– 0,00218 [G]	"	82,955
	v. Laar[1200])	1919	3,708 [M]	– 0,00256	22,4156	82,90
	v. Laar[1289]), S. 56	1923	3,708 [M]	– 0,00256	22,417	82,91
X	Watson[1198])	1910	5,851 [M]	– 0,00690 [MW]	22,415	130,22
	Ramsay, Rudorf[B]), S. 274	1918	5,842 [M]	– 0,00592 [G]	"	130,17
	v. Laar[1200])	1919	5,851 [M]	– 0,00737	22,4156	130,19
	v. Laar[1289]), S. 60	1923	5,851 [M]	– 0,00737	22,417	130,2
RaEm	v. Laar[1289]), S. 65	1923	9,96*) [GR]	– 0,01775	22,417	219,3*)

Wenn nicht besonders vermerkt, stammen die benutzten L_0- und K-Werte aus derselben Arbeit, wie die Berechnung von M. Sonst bedeuten die in Klammern stehenden Buchstaben:

Litergewichte: H = Heuse[1188]); W = Watson[1187]); TG = Taylor[1189]), ber. von Guye[1199]); TL = Taylor[1189]), ber. von v. Laar[1200]); Le = Leduc[1192]); Ra = Rayleigh[57]); RT = Ramsay, Travers[50]); Sch = Schultze[1193]); M = Moore[1195]); GR = Gray, Ramsay[1196]). [MW] = Mittelwert aus fremden Messungen.

Kompressibilitäten: B = Burt[1303]); G = ber. nach Guye[1197]); O = K.-Onnes[1313]); Hb = Holborn, Schultze[1297]); OC = K.-Onnes, Crommelin[1306, 1309]); [MW] = Mittelwert aus fremden Messungen.

*) v. Laar rechnete mit L_0 = 9,727 g und erhielt RaEm = 214,2. Er vermutete daher, daß Gray und Ramsay mit einem verkehrten Vorzeichen der Kompressibilität gerechnet haben, als sie aus ihren Messungen RaEm = 223 erhielten. (Tabelle 127).

Gleichung (5) ist die Formel von D. Berthelot zur Bestimmung der Molekulargewichte aus dem Normallitergewicht und der Kompressibilität. Der Ausdruck $\frac{32}{[L_0(1+K)]_{Sauerst.}}$ bedeutet nichts anderes als das in Litern ausgedrückte Volumen, das 1 Mol eines idealen Gases bei 0° und 1 Atm. einnehmen würde. Wir bezeichnen dieses Volumen mit V_M, und haben endgültig:

$$(6) \qquad M = L_0(1+K)_{Edelgas} \cdot V_M.$$

Andere Formeln zur Bestimmung von M aus L_0, z. B. diejenigen von Guye[1199]), unterscheiden sich von (6) nur dadurch, daß sie die Kompressibilität K nicht explizite, sondern durch andere Zustandsgrößen ausgedrückt enthalten. So ist z. B. in der von Guye[1199]) zur Berechnung des Molekulargewichts des Heliums benutzten Formel $K = -a + b + 0{,}0000623 \frac{T_K}{V_M}$ zu setzen. In der Tabelle 129 haben wir den Wert von K immer ausgerechnet, auch wenn dieses in der Originalarbeit nicht erfolgt ist, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen.

Da die Edelgase einatomig sind, stellen die obigen Werte von M gleichzeitig auch die Atomgewichte dar. Es ist zu diesen Zahlen noch folgendes zu bemerken:

Helium. Der Wert **4,000** scheint auf $\mp$ 0,002 gesichert zu sein; man bekommt ihn mit $K=0$ (Burt und Baxter und Starkweather) ebenso wie mit $K = +0{,}005$ (v. Laar), und mit allen möglichen V_M-Werten (s. Baxter und Starkweather).

Neon. Das von Leduc angegebene Litergewicht ist wohl nicht sehr genau, da das verwendete Gas nicht ganz rein war. Indem wir auch den Wert von Aston in Tabelle 128 berücksichtigen, möchten wir vorläufig **Ne = 20,18** als den wahrscheinlichsten Wert annehmen, mit einer Genauigkeit von $\mp$0,02. Die Deutsche Atomgewichtstabelle (1927) führt nur eine Dezimalstelle an (20,2).

Argon. Die neueren Messungen von Schultze sowie Holst und Hamburger ergaben einen viel höheren Wert von L_0 als die früheren. Sie führen, nach Moles[1194]), zu dem wahrscheinlichsten Wert **Ar = 39,94,** den auch die „Deutsche Atomgewichtskommission" für 1928 übernommen hat.

Krypton. Da die Kompressibilität groß und bei kleinen Drucken noch nicht direkt gemessen worden ist, kann man nur eine Dezimalstelle angeben. Wir setzen (in Übereinstimmung mit der Deutschen Atomgewichtstabelle 1927) **Kr = 82,9.** Man vergleiche S. 165 die Diskrepanz mit dem von Aston aus den Gewichten der einzelnen Kr-Isotopen berechneten Wert.

Xenon. Moore hat nur 2 Dichtemessungen gemacht. Daher ist wohl auch die erste Dezimalstelle in X = 130,2 (wie die Deutsche Atomgewichtstabelle 1927 setzt) nicht ganz sicher. Man müßte demnach vorläufig **X = 130** annehmen.

In Wirklichkeit aber ist 9,727 nur einer von den 5 Einzelwerten von Gray und Ramsay; diese rechnen mit dem Mittelwert $L_0 = 9{,}96$ g und überhaupt ohne Berücksichtigung der Kompressibilität. Wir haben in der Tabelle 129 die Rechnung v. Laars entsprechend korrigiert. In einer früheren Veröffentlichung[1200]) (S. 315) schreibt v. Laar denselben Wert $L_0 = 9{,}727$ g Cohen (?) zu.

Auch hier ist nach S. 165 eine Diskrepanz mit dem berechneten mittleren Molekulargewicht der X-Isotopen vorhanden.

Ra-Emanation. Der von Gray und Ramsay[1196]) angegebene Mittelwert $L_0 = 9{,}96$ g folgt aus folgenden Einzelmessungen:

$$L_0 = 10{,}15 - 10{,}11 - 10{,}02 - 9{,}79 - 9{,}73 \text{ g}.$$

Man sieht, daß eine genaue Berechnung, wie wir sie in Tabelle 129 in Anlehnung an v. Laar durchgeführt haben, eigentlich ungerechtfertigt ist, da die Einzelwerte zu sehr schwanken (vgl. Anm. auf S. 342). Der gewonnene Wert RaEm = 219,3 kann nur als eine Bestätigung für die Richtigkeit des aus dem radioaktiven Verschiebungssatz folgenden Wertes

RaEm = Ra — He = 226 — 4 = **222**

aufgefaßt werden. Über die Atomgewichte der übrigen Em-Isotopen s. S. 166.

Effusion.

Die Geschwindigkeit der Effusion (des Ausflusses aus feinen Öffnungen) ist ebenso, wie die Dichte, im wesentlichen vom Molekulargewicht abhängig. Für zwei verschiedene Gase verhalten sich die bei gleichen Bedingungen ausströmenden Volumina umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten (Grahamsches Gesetz).

Donnan[1201]) fand schon 1901 beim Vergleich der Effusionsgeschwindigkeit des He und Ar mit derjenigen des O_2 folgende Ergebnisse: 1. Argon effundiert um 3,5 Proz. schneller als nach dem Grahamschen Gesetz zu erwarten wäre. (Ursache: der Ausfluß ist adiabatisch, es muß daher am Grahamschen Gesetz eine Korrektur angebracht werden, die die Verschiedenheit von $\gamma = {}_p/c_v$ berücksichtigt. Der „zu schnelle" Ausfluß des Ar ist ein Beweis für die Einatomigkeit, da aus ihm $\gamma_{Ar} > \gamma_{O_2}$ folgt.) 2. Die Ergebnisse am Helium sind nicht so klar. Jedenfalls benimmt sich He anders als Ar. Donnan vermutete, daß die Ursache in einem — damals noch nicht direkt nachgewiesenen — negativen Joule-Thomson-Effekt im Helium liegen könnte.

Diese Versuche dienen nicht so sehr zur Berechnung von M, wie zur Prüfung der verschiedenen Effusionsformeln. Anders verhält es sich mit den Emanationen, wo man das Grahamsche Gesetz zur Molekulargewichtsbestimmung heranzuziehen versuchte. Wie aus folgender Tabelle 130 ersichtlich, haben solche Berechnungen zu ganz plausiblen Resultaten geführt.

Tabelle 130.

Molekulargewichtsbestimmungen der Emanationen durch Messung der Effusionsgeschwindigkeit.

	Beobachter	Gefundener M-Wert	Bemerkungen
RaEm	Debierne[1202])	220	Effusion durch ein Loch in einer Pt-Folie; Vergleich mit O_2 und Ar
ThEm	Leslie[1203])	ca. 200	" " "
AcEm	Marsden und Wood[1204])	" 232	Beobachtung der „absoluten" Ausflußgeschwindigkeit und Berechnung nach der kinetischen Gastheorie

Diffusion durch poröse Stoffe.

Die Diffusion durch poröse Stoffe ist im wesentlichen eine Effusion, nur spielen hier verschiedene Abweichungen von idealen Gesetzen (z. B. die Reibung) eine weit größere Rolle; daher muß auch das Grahamsche Gesetz in diesem Fall weniger genau gelten. Ramsay und Collie[51]) und Ramsay und Travers[53]) fanden, daß He und Ar schneller durch Pfeifenton diffundieren, als nach dem Grahamschen Gesetz zu erwarten wäre. (Molekulargewicht des Heliums, nach dem Grahamschen Gesetz berechnet, He = 3,6.)

Es ist nicht verwunderlich, daß die Versuche, die Molekulargewichte der Emanationen auf diesem Wege zu bestimmen, zu keinen genauen Resultaten führten:

RaEm Bumstead und Wheeler[1205]) fanden bei der Diffusion durch unglasiertes Porzellan RaEm = 180.

Makower[1206]) fand bei der Diffusion durch Gips und Porzellan, mit Hilfe einer von ihm anstelle des Grahamschen Gesetzes aufgestellten Beziehung RaEm = 93 (?).

Perkins[1207]) fand bei der Diffusion durch Asbest, nach Graham RaEm = 235.

ThEm Makower[1206]) fand, wie oben ThEm = ca. 0,8 RaEm (?).

Über die Diffusion von Helium durch Gewebe siehe auf S. 151; über die Diffusion in gasgefüllte Räume S. 108; Diffusion durch feste Stoffe S. 366.

Molekulargeschwindigkeit.

Die kinetische Gastheorie gibt für die Molekulargeschwindigkeiten die einfachen Formeln:

Quadratwurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat („mittlere quadratische Geschwindigkeit"):

$$g = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}} = \frac{2{,}610 \cdot 10^5}{\sqrt{M}} \cdot \sqrt{\frac{T}{273{,}2}}. \tag{7}$$

Mittlere Geschwindigkeit:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot \sqrt{\overline{v^2}} \approx \frac{12}{13}\,g, \tag{8}$$

wo T die absolute Temperatur und M das Molekulargewicht bedeuten. Folgende Tabelle 131 enthält die Werte von $\bar{v}$ und g, berechnet mit den Atomgewichten von S. 343.

Tabelle 131.

Molekulargeschwindigkeiten bei 0°, in $\frac{cm}{sec} \cdot 10^4$.

	He	Ne	Ar	Kr	X	RaEm
$\bar{v}$	13,05	5,81	4,13	2,87	2,29	1,75
g	12,05	5,37	3,81	2,65	2,11	1,61

Für jede andere Temperatur T sind diese Werte mit $\sqrt{\frac{T}{273{,}2}}$ zu multiplizieren.

Spezifische Wärme (Einatomigkeit) der Edelgase.

Die Atomgewichte der Edelgase wurden oben gleich den Molekelgewichten gesetzt. Einen Beweis für diese Annahme liefert neben den allgemeinen Gesetzen des periodischen Systems die Untersuchung der Wärmekapazität der gasförmigen Edelgase. Die klassische statistische Mechanik fordert, daß die Wärmekapazität eines Gases (d. h. eines Stoffes ohne potentielle Energie) $\frac{k}{2}$ pro Freiheitsgrad beträgt*). Ein starrer Körper hat 6 Freiheitsgrade; eine Gasmasse, bestehend aus N_L starren Molekeln, müßte eine Wärmekapazität von $\frac{6 N_L \cdot k}{2} = 3R$ besitzen. In Wirklichkeit ist die spez. Wärme der meisten Gase kleiner. Dieses ist auf Grund der Quantentheorie so zu deuten, daß die Rotationsfreiheitsgrade nicht voll angeregt sind, da ihr Energiequant zu groß ist. Der Energiequant der Rotation um eine Achse ist um so größer, je kleiner das entsprechende Trägheitsmoment. Bei gleicher Molekulargröße und -masse ist das Trägheitsmoment um alle drei zueinander senkrechten Achsen in einer Kugel am kleinsten. Wenn daher alle drei Rotationsfreiheitsgrade in einem Gas auch bei relativ hohen Temperaturen unangeregt bleiben (d. h. die spez. Wärme nicht über $\frac{3R}{2}$ steigt), so kann man schließen, daß die Molekel eine weitgehende Kugelsymmetrie besitzt. Eine solche Symmetrie kann man sich aber nur bei einatomigen Molekeln leicht vorstellen.

1. **Schallgeschwindigkeit; Verhältnis der Molekularwärmen $M c_p : M c_v$.** Die Differenz der Molekularwärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen ist gleich der äußern Arbeit, die bei der Erwärmung von 1 Mol um 1⁰ bei konstantem Druck geleistet wird; also in erster Näherung

$$M c_p - M c_v = R = 1{,}99 \text{ gcal.} \tag{9}$$

Es genügt daher, das Verhältnis

$$\gamma = \frac{M c_p}{M c_v} \tag{10}$$

zu bestimmen, um $M c_p$ und $M c_v$ (in erster Annäherung) einzeln berechnen zu können.

Die Bestimmung von γ erfolgt durch Messung der Schallgeschwindigkeit G in dem betreffenden Gase, da die Ausbreitung des Schalls ein adiabatischer Vorgang ist. Die Formel für die Schallgeschwindigkeit in einem Gas ist:

$$G = \sqrt{\frac{p\gamma}{\rho}} \quad (p = \text{Druck in abs. Einh.,} \quad \rho = \text{Dichte}). \tag{11}$$

Folgende Tabelle 132 enthält die Meßergebnisse an Edelgasen.

Wenn man die ersten Messungen von Ramsay an rohem Helium beiseite läßt, so kann man sagen, daß alle übrigen Messungen innerhalb der Meßgenauigkeit um den Wert 1,666 schwanken. $\gamma = \frac{M c_p}{M c_v} = 1{,}66$ ergibt zusammen mit $M c_p - M c_v = 1{,}99$ gcal

$$M c_p = 4{,}97 \text{ gcal} = \frac{5R}{2} \quad M c_v = 2{,}98 \text{ gcal} = \frac{3R}{2},$$

also den „theoretischen" Wert für die kugelförmigen Molekeln.

*) k = Boltzmannsche Konstante (Gaskonstante für 1 Molekel).

Tabelle 132.

Schallgeschwindigkeit G und das Verhältnis $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$ in Edelgasen.

	Beobachter	Jahr	t° C	G m/sec	γ
He	Ramsay [32])	1895	—	—	1,863; 1,77
	R. C. T [50])	1895	—	—	1,63 — 1,65
	Langlet [33])	1895	—	—	1,667
	Behn, Geiger [1277])	1907	—	—	1,63
	Scheel, Heuse [1286])	1913	0°	971 *)	1,660 *)
Ne	Ramsay [1278])	1912	—	—	1,642
Ar	Rayleigh, Ramsay [4])	1893	—	—	1,65; 1,61
	Ramsay [4])	1893	—	—	1,63 — 1,66
	Niemeyer [1275])	1902	0 — 100°	—	1,667 — 1,668
	Kapp [1276])	1907	—	—	1,651
	Strieder [1279])	1914	18,3°	316,56	1,669
	D. C. P. [1280])	1921	0°	308,5	1,676
			300°	446,5	—
			600°	551,1	—
			1000°	665,5	—
Kr	Ramsay, Travers [54])	1898	—	—	1,666
	Ramsay [1278])	1912	—	—	1,689
X	Ramsay [1278])	1912	—	—	1,666

*) Ber. aus c_p (s. Tabelle 133). R. C. T. = Ramsay, Collie, Travers; D.C.P. = Dixon, Campbell, Parker.

2. **Direkte Bestimmung von $M c_p$.** Tabelle 133 enthält die vorhandenen experimentellen Daten:

Tabelle 133.

Spezifische Wärme gasförmiger Edelgase bei konst. Druck.

	Beobachter	Jahr	Temperaturgrenzen	c_p gcal	$M c_p$ *) gcal
He	Thomas [1282])	1905	15 — 50°	1,2504 ∓ 0,0222	5,0016 ∓ 0,0888
	Eggert [1284, 1287])	1910	— 15 bis + 15°	1,2645 ∓ 0,005	5,0580 ∓ 0,020
			+ 15 „ 50°	1,2648 ∓ 0,0014	5,0594 ∓ 0,0057
			+ 15 „ 100°	1,2696 ∓ 0,0019	5,0785 ∓ 0,0076
			+ 15 „ 150°	1,2630 ∓ 0,0045	5,0519 ∓ 0,0179
	Scheel, Heuse [1286])	1913	— 180°	1,245	4,980
			+ 18°	1,260	5,040
Ar	Dittenberger [1281])	1897	20 — 90°	0,1233	4,92
	„ korr. durch Ramsay, Rudorf [B]), S. 219			0,1252	4,99
	Heuse [1288a])	1919	— 180°	0,133	5,31
			+ 15°	0,127	5,07

*) Mit $M_{He} = 4,00$ umgerechnet.

Die Werte der Tabelle 133 lassen in keinem Fall eine sichere Abweichung vom „theoretischen" Wert $Mc_v = 4,97$ Cal erkennen.

3. **Direkte Bestimmung von Mc_v.** Pier[1283]) bestimmte die spez. Wärme des Argons bei hohen Temperaturen nach der Explosionsmethode. Die Ergebnisse sind von Bjerrum[1285]) unter Anbringung einer kleinen Korrektur umgerechnet worden. Die Anfangstemperatur der Explosion betrug in einer Reihe von Versuchen 16—18°, in einer zweiten 53°, die Temperatur nach der Explosion erreichte 1435—2347°. Pier[1283]) folgerte aus diesen Versuchen für dieses gesamte Temperaturgebiet den Mittelwert

$$Mc_v = 2{,}977 \text{ gcal} \quad (16—2347^0).$$

Bjerrum[1285]) fand beim Umrechnen folgende Werte:

Ar	18 – 1787°	18 – 1988°	18 – 2053°	18 – 2079°
Mc_v	2,97	2,90	2,92	2,93

Auch diese Versuche zeigen also innerhalb der Meßgenauigkeit keine Abweichungen vom „idealen" Wert $Mc_v = \frac{3}{2}R = 2{,}98$ gcal.

Eucken[1288]) hat die spez. Wärme des stark (bis etwa auf die Dichte der Flüssigkeit beim Siedepunkt) komprimierten Heliums bei tiefen Temperaturen gemessen.

Folgende Tabelle 134 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 134.

Molekularwärme des Heliums Mc_v nach Eucken.

T° abs.	Konzentration (Mol/Liter)			
	9,30	20,2	30,0	34,1
18°	Mc_v = 3,02	2,99	2,90	2,96
22°	3,00	3,03	3,00	3,04
26°	2,99	3,11	3,10	3,12
30°		3,06	3,10	3,20

Bei den höchsten Dichten scheint sich eine deutliche Zunahme von Mc_v mit wachsender Temperatur bemerkbar zu machen.

2. Gaskinetische Bestimmung der Molekulargröße und des Molekularfeldes.

Eine jede Gasmolekel stellt der Bewegung der übrigen Molekeln einen „wirksamen Querschnitt“ $Q = \pi \left(\frac{\sigma'}{2}\right)^2$ entgegen. Dieser Querschnitt kann aus der Anzahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit oder aus der damit einfach verknüpften Maxwellschen „mittleren freien Weglänge“ $\bar{\lambda}_M$ berechnet werden, nach der Beziehung

$$(1) \qquad \bar{\lambda}_M = \frac{1}{\pi \sqrt{2} \cdot N \cdot \sigma'^2}.$$

N ist die Anzahl von Molekeln in der Volumeinheit, also bei 0° und 760 mm Druck die Loschmidtsche Zahl für 1 ccm $N_L = 2{,}71 \cdot 10^{19}$.

Die Größe σ' in (1) ist der kürzeste Abstand zweier Molekelzentren während des Zusammenstoßes. Wenn man die Molekeln als starre Kugeln betrachtet (Vorstellung a) auf S. 339), so ist σ' gleich dem wahren Molekulardurchmesser σ. Wenn man das Bild b), c) oder d) von S. 339 wählt, so ist σ' der „scheinbare“ für die betreffende Temperatur charakteristische Durchmesser, wobei sich nach c) hinter ihm der kleinere „wahre“ Molekulardurchmesser σ verbirgt, während ein solcher nach b) und d) überhaupt nicht existiert, und höchstens „konventionell“ definiert werden kann.

Die Berechnung von $\bar{\lambda}_M$, also auch von σ', wird durch eine Reihe von Eigenschaften ermöglicht, die auf dem Transport irgendeiner Größe durch den Gasraum beruhen. Es sind dies:

1. Innere Reibung — Transport der Bewegungsgröße;
2. Wärmeleitung — Transport der Energie, und
3. Diffusion — Transport der Masse.

Am einfachsten gestaltet sich die Berechnung von $\bar{\lambda}_M$ und σ' aus der inneren Reibung.

Innere Reibung.

1. Bestimmung des Reibungskoeffizienten η. Man charakterisiert die innere Reibung durch Angabe des „Koeffizienten der inneren Reibung“ η. Wenn an einer Stelle (x, y, z) im Gas in der Richtung von z ein Geschwindigkeitsgefälle $\frac{dv}{dz}$ vorhanden ist, so wirkt auf 1 qcm einer zu z

senkrechten, durch (x, y, z) gelegten Fläche eine Reibungskraft K von der Größe

$$K = \eta \cdot \frac{dv}{dz}. \qquad (2)$$

Dieses ist die Definitionsgleichung für η. Der Koeffizient η hängt ab von der Natur des Gases sowie von seinem Zustand (Druck und Temperatur); jedoch wird, nach einer bekannten Folgerung der kinetischen Gastheorie, eine Druckabhängigkeit von η erst bei sehr kleinen Drucken bemerkbar.

Folgende Tabelle 135 gibt eine Übersicht über die Untersuchungen, die sich mit der Bestimmung von η in Edelgasen beschäftigt haben.

Tabelle 135.

Experimentelle Bestimmungen der inneren Reibung in Edelgasen.

He	Rayleigh[57, 1209]	1896–1900	Transpirationsmethode
	*Schultze[1211]	1901	"
	*Schierloh[1213]	1908	"
	*Schmitt[1214]	1909	"
	Rankine[1217, 1218]	1910	"
	K. Onnes, Weber[1220]	1913	"
	Vogel[1221]	1914	Methode der schwingenden Platte
	*Gille[1222]	1915	Transpirationsmethode
	Yshida[1223]	1923	Methode der fallenden Öltropfen
	States[1224]	1923	Methode des rotierenden Zylinders
	Günther[1226]	1924	Methode der schwingenden Platte
Ne	Rankine[1217, 1218]	1910	Transpirationsmethode
Ar	Rayleigh[57, 1208]	1896–1900	"
	*Schultze[1210]	1901	"
	*Schierloh[1213]	1908	"
	*Kopsch[1215]	1909	"
	Rankine[1217, 1218]	1910	"
	Yshida[1223]	1923	Methode der fallenden Öltropfen
Kr, X	Rankine[1217, 1218]	1910	Transpirationsmethode
Ar/He	*Tänzler[1212]	1906	"
He/H$_2$	*Gille[1222]	1915	"

Die mit einem * bezeichneten Arbeiten stammen aus dem Laboratorium von Dorn in Halle. Bis 1909 sind sie in einer Arbeit von Schmitt[1216] zusammengefaßt und neu berechnet.

In Tabelle 136—139 sind die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeiten zusammengestellt.

Helium. Rayleigh[57] fand 1896 $\eta_{He} : \eta_{Luft} = 0{,}96$. O. E. Meyer berechnete daraus (mit $\eta_{Luft} = 0{,}000172$) $\eta_{He} = 0{,}000165$ (bei 0°). Später bestimmte Rayleigh[1208, 1209] noch η_{100^0} um die Temperaturabhängigkeit von η festzustellen (s. darüber S. 360).

Folgende Tabelle 136 gibt die Ergebnisse der Hallenser Messungen nach der Zusammenstellung von Schmitt[1216]:

Die unter „korr." angeführten Werte sind aus denjenigen der vorhergehenden Spalte durch Berücksichtigung der sog. Gleitung entstanden,

Tabelle 136.

Reibungskoeffizient des Heliums [cm^{-1} g sec^{-1}] nach Hallenser Messungen.

T^0 abs.	Reibungskoeffizient			$\eta_{korr.} - \eta_{ber.}$ Proz.
	$\eta \cdot 10^7$	$\eta_{korr.} \cdot 10^7$	$\eta_{ber.} \cdot 10^7$	
456,8	2641	2681	2682	−0,04
372,9	2301	2337	2345	−0,34
291,8	1950	1980	1979	+0,05
290,7	1941	1967	1974	−0,36
273,1	—	—	**1887**	
212,2	1573	1587	1563	+1,51
194,6	1494	1506	1460	+3,05
79,9	882,0	894,7	659	+26,34

d. h. des Geschwindigkeitssprunges an der Wandoberfläche, nach der Gleichung

$$\eta_{korr.} = \eta \left(1 + \frac{4\zeta}{r}\right), \tag{3}$$

wo r den Radius der Kapillare und ζ den Gleitungskoeffizienten bedeutet. Über seine experimentelle Bestimmung siehe S. 353. Bei der Berechnung wurde ein theoretisch abgeleiteter Wert von ζ benutzt, und zwar entweder der aus der elementaren Theorie folgende Wert:

$$\zeta = \bar{\lambda} \quad (\bar{\lambda} = \text{mittlere freie Weglänge}) \tag{4}$$

oder der von Knudsen angegebene:

$$\zeta = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{\eta}{\sqrt{\rho p}} \cdot \frac{c_1}{c_2} \tag{5}$$

(η = unkorr. Wert des Reibungskoeffizienten, ρ = Dichte beim Druck 1 Dyn/qcm, p = mittlerer Druck in der Kapillare; $\frac{c_1}{c_2}$ ist nach Knudsen gleich 0,81 zu setzen).

Die „korrigierten" Zahlen der Tabelle 136 sind nach (5) berechnet; doch liefert die Berechnung nach (4) nach Schmitt[1216]) nur wenig abweichende Ergebnisse.

Die in Tabelle 136 als „berechnet" angeführten Zahlen sind nach der Sutherlandschen Formel (10) berechnet; siehe darüber S. 357 ff.

In folgender Tabelle 137 sind die neueren Bestimmungen von η vereinigt und den Werten Schmitts gegenübergestellt. Unter „beob." sind stets die auf Gleitung korrigierten Werte eingetragen.

Für η_0 hat man nach Tabelle 136, 137 und 139 die Werte

$\eta_0 = \mathbf{1887 \cdot 10^{-7}}$ (Schmitt, interpol.); $\eta_0 = \mathbf{1879 \cdot 10^{-7}}$ (Rankine, extrapol.)

und $\eta_0 = \mathbf{1876 \cdot 10^{-7}}$ (Vogel, von Günther als Eichwert benutzt).

Nach States[1224]) soll sein Wert

$$\eta_{20^0} = 1962{,}3 \cdot 10^{-7}$$

auf 0,1 % genau sein.

Tabelle 137.

Reibungskoeffizient des Heliums $\eta \cdot 10^7$ [cm^{-1} g sec^{-1}].

T⁰ abs.	Schmitt[1216]		K.-Onnes, Weber[1220]		Andere Beob.
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
456,8	2681	2682		2632	
373	2337	2345		2309	2341 (Gl)
294,5		1994		1982	1981(Y) 1962,3(St)
291,8	1980	1979		1970	
290,7	1967	1974		1965	
286,5					1954 (Gl)
273,1		1887			1876 (V)
250,3		1771	1788	1783	
212,2	1587	1563		1603	
203,1			1564	1558	
194,6	1506	1460		1516	1496 (V)
170,5		1317	1392	1389	
89,75		745	918,6	918,5	
81,5					875 (V) 879 (G)
79,9	894,7	659		852,1	
75,5		628	817,6	821,3	
74,7		621	813,2	815,5	
21					348 (V)
20,5					353 (G)
20,17		165	349,8	348,0	
15,7					272 (G)
15,00		92	294,6	288,7	

Gl = Gille[1222]; Y = Yshida[1223]; St = States[1224]; V = Vogel[1221]; G = Günther[1226]. Messungen von Rankine[1217, 1218]; s. Tabelle 139.

Die „berechneten" Zahlen sind bei Schmitt nach Sutherland, bei K.-Onnes und Weber nach einer empirischen Gleichung $\eta = a \cdot T^{0,647}$ berechnet worden. Siehe darüber, sowie über die Wiedergabe der η-Werte von Günther für tiefe Temperaturen durch theoretische Gleichungen von Sutherland-Chapmanund Nernst, auf S. 357 ff.

Neon. Die einzigen experimentellen Werte sind von Rankine[1217, 1218]) bestimmt worden. Man findet sie in Tabelle 139.

Argon. Rayleigh[57]) fand zuerst η_{Ar}: $\eta_{Luft} = 1,21$; O. E. Mayer berechnete daraus (mit $\eta_{Luft} = 0,000172$) $\eta_{Ar} = 0,000208$ (0⁰). Später bestimmte Rayleigh[1208, 1209]) noch η_{100^0}, um die Temperaturabhängigkeit von η festzustellen (s. S. 360).

Es folgten die Messungen von Schulze[1210]), Tänzler[1212]), Schierloh[1213]) und Kopsch[1215]) in Halle. Wir geben die Ergebnisse nach der Zusammenstellung von Schmitt[1216]) in Tabelle 138 wieder (vgl. S. 350 — 351).

Über die (nach Sutherland) „berechneten" Werte s. S. 356 ff. Die Interpolation auf 0⁰ gibt $\eta_0 = \mathbf{2117 \cdot 10^{-7}}$.

Yshida[1223]) fand nach der Methode der fallenden Öltröpfchen $\eta_{23^0} = 2210 \cdot 10^7$. Die Ergebnisse von Rankine s. Tabelle 139.

Krypton und Xenon. Es liegen nur Beobachtungen von Rankine[1217, 1218]) vor, die wir zusammen mit den von Rankine an übrigen Edelgasen

Tabelle 138.

Koeffizient der inneren Reibung des Argons [$cm^{-1}\,g\,sec^{-1}$].

T^0 abs.	$\eta \cdot 10^7$			
	unkorr.	korr.	ber.	korr. – ber. Proz.
456,4	3228	3243	3242	+ 0,31
372,8	2736	2751	2755	– 0,15
286,3	2195	2207	2205	+ 0,09
272,9	2106	2116	2115	+ 0,05
252,8	1979	1987	1974	+ 0,65
232,9	1847	1854	1830	+ 1,29
212,9	1692	1697	1682	+ 0,88
194,3	1570	1575	1540	+ 2,22
168,7	1374	1379	1354	+ 1,81
140,8	1103	1106	1110	– 0,36
89,9	735,0	735,6	675	+ 8,23

Ra-Emanation. Nach Rankine[1219]) ist die innere Reibung bei krit. Punkt mit dem Molekulargewicht durch die Beziehung $\eta_k^2 = 3{,}93 \cdot 10^{-10} \cdot M$ verknüpft. Für die Ra Em berechnet er aus dieser Beziehung $\eta_k = 2954 \cdot 10^{-7}$. Mit C = 337 (s. S. 359) extrapoliert er zurück $\eta_0 = 213 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 139.

Koeffizient der inneren Reibung der Edelgase nach Rankine.

	1. Innere Reibung η[1217])				2. Änderung von η mit der Temperatur[1218])			
	Bezogen auf $\eta_{Luft} = 1$			in abs. Einh. mit $\eta_{Luft} = 1767 \cdot 10^{-7}$				
	t^0 C	η	$\eta_{korr.}$		t_1	t_2	η_2/η_1	$\eta_0 \cdot 10^7$
Helium	9,8	1,078	1,086	$1914 \cdot 10^{-7}$	99,7	13,2	1,195	1879
Neon	10,1	1,714	1,721	3036 „	100,0	13,8	1,185	2981
Argon	12,3	1,229	1,221	2168 „	99,6	16,0	1,226	2102
Krypton	10,6	1,362	1,361	2405 „	100,0	16,3	1,245	2334
Xenon	10,9	1,263	1,234	2180 „	100,1	15,3	1,272	2107
RaEmanation	–	–	–	–	–	–	–	(2130)

Die Berechnung von η_0 geschah mit Hilfe der Sutherlandschen Formel; die benutzten Konstanten findet man in Tabelle 142. Der Gleitkoeffizient ζ wurde gleich der mittleren freien Weglänge gesetzt.

Gemische. Über die innere Reibung von He/Ar-Gemischen s. die Arbeit von Tänzler[1212]) und bei Schmitt[1216]). Charakteristisch ist das Auftreten eines Maximums von η bei 40 Proz. He. Eine theoretische Erklärung dazu s. bei Chapman[1231]). Die innere Reibung von He/H_2-Gemischen wurde von Gille[1222]) bestimmt.

Experimentelle Bestimmung des Gleitungskoeffizienten ζ. Der Gleitungskoeffizient wurde direkt bestimmt im Helium durch Yshida[1223]), States[1224]) und Blankenstein[1225]) und im Argon durch Yshida[1223]). Sie fanden bei 23° und 760 mm Druck die in Tabelle 140 angeführten Werte von ζ.

Ein Vergleich mit Tabelle 141 bestätigt die angenäherte Gültigkeit der elementar-theoretischen Beziehung (4); nach Yshida ist

ζ = 0,901 $\bar{\lambda}$ beim He und ζ = 0,868 $\bar{\lambda}$ beim A[illegible]

Tabelle 140.

Gleitungskoeffizient der Edelgase ζ.

	Beobachter	$\zeta \cdot 10^6$	Oberfläche
He	Yshida[1223])	24,8	Öltröpfchen
	States[1224])	16,0	Poliertes Silberoxyd
		12,3	Unpoliertes Silberoxyd
	Blankenstein[1225])	19,0	Poliertes Silberoxyd
Ar	Yshida[1223])	8,61	Öltröpfchen

2. **Berechnung der mittleren freien Weglänge $\bar{\lambda}$.** Die Beziehung zwischen η und $\bar{\lambda}$ hat die Form

(6) $$\eta = A_1 \cdot \rho \bar{\lambda} \bar{v} = A_2 \rho \bar{\lambda} g$$

wo $\bar{v}$ und g die verschiedenen nach S. 345 definierten Mittelwerte der Molekulargeschwindigkeit ($\bar{v} = \frac{12}{13}$ g), ρ die Gasdichte und A_1 bzw. A_2 Zahlenfaktoren bedeuten ($A_1 = \frac{13}{12} A_2$). Die Hauptursache der Diskrepanzen bei den Berechnungen des Molekulardurchmessers durch verschiedene Autoren liegt in der Unsicherheit des Faktors A. Die Unsicherheit des η-Wertes ist im Vergleich dazu nur gering; ρ und $\bar{v}$ bzw. g sind durch das Molekulargewicht M eindeutig gegeben.

Die einfachste Form von (6), die unter der Annahme gleicher Geschwindigkeiten aller Molekeln abgeleitet werden kann, ist $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} v$.

Bei einer genaueren Berechnung muß aber die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung berücksichtigt werden. Des weiteren haben wir es bei der Reibung nicht mit einem stationären Zustand zu tun; die in (6) auftretende mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ kann nicht ohne weiteres mit der Maxwellschen freien Weglänge $\bar{\lambda}_M = \frac{1}{\pi \sqrt{2}\, N \sigma^2}$ identifiziert werden. Alle diese Umstände bewirken eine starke Veränderung der Faktoren A_1 bzw. A_2. Wir stellen zunächst die zur Berechnung von $\bar{\lambda}_M$ (bzw. σ) verwendeten Formen der Gleichung (6) zusammen:

(6a) $$\eta = 0{,}333\, \rho \bar{\lambda} v.$$

Rankine[1234]) rechnete zuerst 1915 so, daß er v in (6a) mit der mittleren Geschwindigkeit v identifizierte:

(6b) $$\eta = 0{,}333\, \rho \bar{\lambda} \bar{v} = 0{,}307\, \rho \bar{\lambda} g,$$

dagegen identifizierte Rudorf[1230]) (s. a. Ramsay und Rudorf[B]), S. 17) in einer seiner Berechnungen v mit der mittleren quadratischen Geschwindigkeit g:

(6c) $$\eta = 0{,}3614\, \rho \bar{\lambda} v = 0{,}333\, \rho \bar{\lambda} g.$$

Die Berücksichtigung der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung führte zu einer Erniedrigung des Faktors A:

(6d) $$\eta = 0{,}350\, \rho \bar{\lambda} \bar{v} = 0{,}323\, \rho \bar{\lambda} g \text{ (Boltzmann*))};$$

---

*) S. z. B. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. Mathem. Zusätze S. 194

diese Beziehung wurde verwendet 1904 bei Jeans[1227]). Genauere Rechnung führte zu

(6e) $\eta = 0{,}310\,\rho\,\bar{\lambda}\,\bar{v} = 0{,}286\,\rho\,\bar{\lambda}\,g$ (O. E. Meyer*)).

Nach dieser Beziehung rechnete z. B. Rudorf[1230]).

Die Berücksichtigung des Unterschieds zwischen $\bar{\lambda}$ und $\bar{\lambda}_M$ führte dagegen zu einer Vergrößerung von A; nach Jeans muß A mit 1,255 oder, noch genauer, mit 1,32 multipliziert werden**). Wenn die Korrektur am Boltzmannschen A-Wert (6d) angebracht wurde, so ergab sich (Jeans[1227]) und Rudorf[1230]))

(6f) $\eta = 0{,}350 \cdot 1{,}255\,\rho\,\bar{\lambda}_M\,\bar{v} = 0{,}439\,\rho\,\bar{\lambda}_M\,\bar{v} = 0{,}405\,\rho\,\bar{\lambda}_M\,g.$

Dagegen führte die Anbringung dieser Korrektur an dem A-Wert von O. E. Meyer (6e), nach Heydweiller[1232]) zu

(6g) $\eta = 0{,}310 \cdot 1{,}32\,\rho\,\bar{\lambda}_M\,\bar{v} = 0{,}407\,\rho\,\bar{\lambda}_M\,\bar{v} = 0{,}378\,\rho\,\bar{\lambda}_M\,g.$

Schließlich hat Chapman[1231]) eine strenge Ableitung von A gegeben, die für alle sphärischen, mit beliebigem Kraftfeld umgebenen Molekeln gelten soll, und erhielt zunächst

(6h) $\eta = 0{,}491\,\rho\,\bar{\lambda}_M\,\bar{v} = 0{,}453\,\rho\,\bar{\lambda}_M\,g,$

und in einer weiteren Annäherung[1233]), die man nach Jeans[1240]), S. 276 als endgültig ansehen darf,

(6j) $\eta = 0{,}499\,\rho\,\bar{\lambda}_M\,\bar{v} = 0{,}461\,\rho\,\bar{\lambda}_M\,g.$

Die Gleichung (6h) wurde benutzt in den Berechnungen von Eucken[1248]), Weber[1251]) sowie in den neuesten Arbeiten von Rankine[1236]). Nach (6j) rechnet Jeans in der letzten Auflage seines Buches[1240]), S. 288.

Wir werden zur Berechnung von $\bar{\lambda}_M$ die Geschwindigkeit g und den Faktor A_2 benutzen. Wir sehen, daß die Zahlenangaben für diesen Faktor zwischen 0,286 (6e) und 0,461 (6j) schwanken, wobei der höchste Wert anscheinend auch der sicherste ist. Statt alle in der Literatur vorkommenden Berechnungsergebnisse anzuführen (in einigen davon wird mit noch andern Werten von A gerechnet, deren Ursprung unklar bleibt), wollen wir, um einen anschaulichen Vergleich zu ermöglichen, die Berechnung der $\bar{\lambda}_M$-Werte für alle Edelgase nach den beiden Formeln (6e) und (6j) durchführen, d. h. mit den beiden extremen Werten $A_2 = 0{,}286$ und $A_2 = 0{,}461$. Wir erhalten auf diese Weise Grenzwerte für $\bar{\lambda}_M$, zwischen denen diejenigen aller anderen Autoren fallen.

Wenn wir die Formeln (6e) und (6j) auf 0^0 und 1 Atm. beziehen, so gilt $\rho_0 = \frac{M}{V_M}$ und $g_0 = \frac{2{,}610 \cdot 10^5}{\sqrt{M}}$ (S. 345). Man erhält durch Zusammenziehung der Zahlenfaktoren:

---

*) Ibid. S. 111.

**) Vgl. z. B. [1240]), S. 275. Hier wird als Ergebnis späterer Berechnungen ein noch höherer Faktor (1,38) angegeben, was zu $A_1 = 0{,}461$ führt. Jeans verwendet aber jetzt zur Berechnung von λ_M und σ, statt dieser Beziehung, die genauere, von Chapman

$$(6\,e') \qquad \bar{\lambda}_0 = \frac{0{,}085\,88}{0{,}286} \cdot \frac{\eta_0}{\sqrt{M}}.$$

$$(6\,j') \qquad \bar{\lambda}_0 = \frac{0{,}085\,88}{0{,}461} \cdot \frac{\eta_0}{\sqrt{M}}.$$

(Den Index M lassen wir bei λ aus Bequemlichkeit fort.)

Wir nehmen die η_0-Werte von Rankine (Tabelle 139), da sich dessen Messungen auf alle Edelgase erstrecken, und erhalten folgende Werte von $\bar{\lambda}_0$:

Tabelle 141.

Maxwellsche mittlere freie Weglänge der Edelgasmolekeln bei 0^0 und 1 Atm., in cm · 10^6.

	He	Ne	Ar	Kr	X	RaEm
Nach Formel (6 j)	17,50	12,36	6,20	4,78	3,44	2,06
Nach Formel (6 e)	28,22	19,93	9,99	7,70	5,55	4,29

Die Werte der ersten Zeile sind praktisch identisch mit den von Jeans[1240]) (Tabelle auf S. 327) zuletzt berechneten.

3. **Berechnung des „scheinbaren" Molekulardurchmessers** σ'. Die in Tabelle 141 berechnete Maxwellsche freie Weglänge ist mit dem S. 349 definierten „scheinbaren" Molekulardurchmesser σ' durch die Gleichung (1) verknüpft:

$$\bar{\lambda}_M = \frac{1}{\pi \sqrt{2} \cdot \sigma'^2 \cdot N},$$

wo N die Anzahl der Molekeln im ccm (also bei 0^0 und 1 Atm. die Loschmidtsche Zahl N_L) bedeutet. Man kann nun entweder

a) die Zahl N_L als bekannt voraussetzen, und σ' direkt berechnen, oder

b) mit Hilfe irgendeiner zweiten Gleichung, die σ' und N enthält, z. B. der v. d. Waalsschen Beziehung ((11) auf S. 412) $b = 4 \cdot N_L \left| \frac{4}{3} \cdot \pi \left(\frac{\sigma'}{2}\right)^3 \right|$ σ' und N gleichzeitig berechnen (Loschmidt).

Wegen der Unsicherheit der v. d. Waalsschen Gleichung werden wir nur nach a) rechnen, indem wir N_L nach Millikan gleich $2{,}71 \cdot 10^{19}$ setzen. Bezüglich der Berechnungen nach b) sei auf Rudorf[1230]) und Ramsay und Rudorf[B]), S. 17 ff., verwiesen. Wir verzichten auch auf die Anführung aller in der Literatur vorkommenden Berechnungen von σ' nach a), da diese — wie z. B. die ersten solchen Berechnungen von Jeans[1227]) — oft mit ganz falschen Werten von N_L ausgeführt wurden. Statt dessen berechnen wir neu die σ'-Werte für alle Edelgase, unter Verwendung der beiden in Tabelle 141 enthaltenen Reihen der $\bar{\lambda}_0$-Werte, um wieder zwei Reihen von Grenzwerten zu bekommen. Die Berechnungsgleichung lautet, nach Zusammenziehung der numerischen Koeffizienten

$$(7) \qquad \sigma'_0 = 9{,}114 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{1}{\sqrt{\bar{\lambda}_0}}.$$

Folgende Tabelle 142 enthält die Ergebnisse:

Tabelle 142.

Der „scheinbare" Molekulardurchmesser der Edelgasatome bei 0° (σ_0'), in Angström-Einheiten, berechnet aus der inneren Reibung.

	He	Ne	Ar	Kr	X	RaEm
$\eta = 0{,}286\ \varrho \bar{\lambda}\ g$ (6e)	1,72	2,04	2,88	3,29	3,87	4,40
$\eta = 0{,}461\ \varrho \bar{\lambda}\ g$ (6j)	2,18	2,59	3,66	4,17	4,91	5,59

Die Zahlen der zweiten Zeile sind praktisch identisch mit denjenigen von Jeans in der letzten Auflage seines Buches[1240]).

4. **Berechnung des „wahren" Molekulardurchmessers.** Wenn die Molekeln starre, elastische, durch kein Kraftfeld umgebene Kugeln wären, so müßte $\sigma' = \sigma$, also temperaturunabhängig, sein. Dann wäre, nach (1) $\bar{\lambda}$ proportional T, und η, nach (6), proportional $\sqrt{T}$. Die Prüfung dieser letzten Beziehung am experimentellen Material (Tabelle 136, 137, 138) ergibt, daß sie nicht zutrifft.

Man kann diese Erscheinung nach S. 349 unter Beibehaltung des Begriffes des Molekulardurchmessers (Bild c) auf eine anziehende Kraft zwischen den Molekeln zurückführen, die zu einer scheinbaren Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts führt, und zwar muß der scheinbare Durchmesser mit der Temperaturabnahme zunehmen, was erfahrungsgemäß zutrifft.

Auf Grund dieser Vorstellung hat Sutherland[1228, 1229]) eine angenäherte Formel

$$\sigma'^2 = \sigma^2\left(1 + \frac{C}{T}\right) \tag{8}$$

abgeleitet, wo σ den „wahren" Molekulardurchmesser bedeutet, und C eine neue charakteristische Stoffkonstante ist, die bis auf einen Proportionalitätsfaktor mit der potentiellen Energie zweier Molekeln im Augenblick ihrer Berührung identisch ist. Aus (8) folgt für die mittlere freie Weglänge:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\pi \sqrt{2}\, N \sigma^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{C}{T}} \tag{9}$$

und für die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung

$$\eta_T = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{T_0 + C}{T + C} \qquad (T_0 = 273{,}2^0). \tag{10}$$

Die Anwendung dieser Formel auf Helium und Argon zeigt die Tabelle 136 und 137. Bei den Temperaturen bis etwa 100° abs. bleibt die Übereinstimmung befriedigend; bei tieferen Temperaturen versagt die Formel. So erhält man, wenn man die „Konstante" C aus je zwei Werten von η berechnet, bei tieferen Temperaturen kleinere C-Werte, als bei hohen, wie Vogel[1221]) am Helium und Jones[1239]) am Argon nachwiesen.

Chapman[1231]) zeigte, daß die Sutherlandsche Formel (8) auf einer Vernachlässigung höherer Glieder in einer Entwicklung beruht, und daher eigentlich nur für den Fall $C \ll T$, also für verhältnismäßig hohe

Temperaturen gelten könnte; es ist eher verwunderlich, wie weit praktisch die η-Kurve durch die einfache Sutherlandsche Gleichung wiedergegeben werden kann. Wenn man die Gleichung von Sutherland nach Chapman durch das dritte Glied der Entwicklung, $\frac{C'}{T^2}$ ergänzt, so kann man die Gültigkeit der Formel auf noch tiefere Temperaturen ausdehnen. So erhält man für 20,5⁰ abs. für Helium statt des Erfahrungswertes $\eta = 353 \cdot 10^{-7}$ (Tabelle 137) nach Sutherland $170 \cdot 10^{-7}$ und nach Sutherland-Chapman $344 \cdot 10^{-7}$ (Günther[1226])). Bei noch tieferen Temperaturen versagt aber auch die erweiterte Gleichung, indem sie zu einer Zunahme von η mit abnehmender Temperatur führt. Für 15,7⁰ abs. hätte die Formel $\eta_{\text{ber.}} = 557 \cdot 10^{-7}$ ergeben, während η in Wirklichkeit immer weiter abnimmt und bei dieser Temperatur den Wert $\eta_{He} = 272 \cdot 10^{-7}$ (Tabelle 137) erreicht.

Hassé und Cook[1241]) haben die angenäherte Sutherlandsche Gleichung durch eine genaue Gleichung ersetzen können für den Spezialfall einer mit r^{-5} proportionalen anziehenden Kraft (die um eine elastische kugelförmige Molekel wirkt). Die Prüfung dieser Gleichung an den Argon-Daten von Schmitt (Tabelle 136) ergibt eine gute Übereinstimmung, die aber nicht viel besser ist, als die mit der Sutherlandschen Gleichung erreichte.

Reinganum hat aus demselben Molekularmodell für die Temperaturabhängigkeit von η eine andere angenäherte Formel abgeleitet, die sich von (9) durch den Ersatz von $\left(1 + \frac{C}{T}\right)$ durch $e^{\frac{c}{T}}$ unterscheidet. Berechnungen nach dieser Formel s. bei Rudorf[1230]) und Ramsay und Rudorf[15]), S. 21. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung soll schlechter sein, als nach der Sutherlandschen Formel.

Da die Sutherlandsche Gleichung für nicht zu tiefe Temperaturen jedenfalls eine gute Deutung der Meßergebnisse gestattet, so werden wir die Berechnung von σ aus σ' nach dieser Formel durchführen.

In Tabelle 143 sind die Werte der Konstanten η_0 und C nach verschiedenen Beobachtern mitgeteilt:

Tabelle 143.

Konstanten der Sutherlandschen Formel (10).

Berechnung von	Jahr	He		Ne		Ar	
		$\eta_0 \cdot 10^{-7}$	C	$\eta_0 \cdot 10^{-7}$	C	$\eta_0 \cdot 10^{-7}$	C
Rayleigh[1208, 1209])	1900	–	72,2	–	–	–	150,2
Schmitt[1216])	1909	1887	78,2	–	–	2114	174,6†)
Rankine[1218, 1219])	1910	1879	70	2981	56	2102	142
Vogel[1221])	1914	1876	–	–	–	–	–
Gille[1222])	1915	1892	–	–	–	–	–
Weber[1251])	1918	–	–	–	57,5*)	–	–
Rankine u. Smith[1237])	1921	–	–	–	69	–	162

* Aus dem Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit berechnet.

† Hassé und Cook[1241]) finden, anscheinend aus denselben Messergebnissen, $C_{Ar} = 147,8$.

Tabelle 143 (Fortsetzung).

Konstanten der Sutherlandschen Formel (10).

Berechnung von	Jahr	Kr		X		Em	
		$\eta_0 \cdot 10^{-7}$	C	$\eta_0 \cdot 10^{-7}$	C	$\eta_0 \cdot 10^{-7}$	C
Rankine [1218, 1219]	1910	2334	188	2107	252	2130	337
Rankine u. Smith [1237]	1921	–	212	–	823	–	–

Nach Rankine [1218]) existiert eine allgemeine Proportionalität zwischen C und T_k, die auch für Ar, Kr und X (nicht aber für He und Ne) gilt*). Er gab zuerst $T_k = 1{,}12\,C$ an und berechnete daraus für die Emanation $C = 337$. Zu den neueren Werten von Rankine und Smith paßt aber $T_k = C$ besser. Durch Kombination mit der Guldbergschen Regel $Kp = \frac{2}{3} T_k$ erhält man $C = 1{,}5 \times Kp$. Übereinstimmend damit kommt Vogel [1221]) zu $C = 1{,}47 \times Kp$.

Wir berechnen nun die Werte von σ mit den C-Werten von Rankine und Smith [1237]), wobei wir wiederum die beiden Reihen der $\bar{\lambda}$-Werte aus Tabelle 141 verwenden. Wir setzen also in (8) der Reihe nach die σ'-Werte der Tabelle 142 ein.

Tabelle 144.

Der „wahre" Molekulardurchmesser σ und der „gaskinetische Querschnitt" Q der Edelgasmolekeln, ber. nach der Sutherlandschen Gleichung.

		He	Ne	Ar	Kr	X	Em
σ in Ångström	1) λ nach Gl. (6e)	1,53	1,82	2,29	2,45	2,71	2,94
	2) λ nach Gl. (6j)	1,94	2,32	2,90	3,13	3,44	3,74
Q in qcm pro ccm bei 0^0 und 1 mm Druck, λ nach Gl. (6j)		10,5	15,1	23,5	27,4	33,1	39,1

Der Vergleich der σ-Werte mit den σ'-Werten der Tabelle 142 zeigt, daß der „wahre" Sutherlandsche Durchmesser σ bedeutend kleiner ist, als der „scheinbare 0^0-Durchmesser" σ_0'.

Die dritte Zeile der Tabelle 144 enthält den mit den σ-Werten der zweiten Zeile berechneten „gaskinetischen Querschnitt" der Edelgasmolekeln, und zwar als Querschnittssumme sämtlicher in 1 ccm bei 0^0 und 1 mm Druck enthaltenen Molekeln, $Q = \pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 \cdot \frac{N_L}{760}$ (N_L = Loschmidtsche Zahl pro ccm); diese Größe tritt bei den Querschnittsbestimmungen der Molekeln gegenüber Elektronen und positiven Strahlen (S. 316, 320, 327) als „Absorptionskoeffizient" auf.

Die Zahlen der ersten Zeile in Tabelle 144 sind praktisch identisch mit den von Ramsay und Rudorf [B]), S. 21 berechneten, diejenigen der zweiten Zeile mit den Zahlen von Rankine und Smith [1237]). Die von

*) Es ist $T_k = 0{,}65 \times C$ beim Neon und $T_k = 0{,}074 \times C$ (nicht 0,74 C, wie bei Ramsay und Rudorf angegeben) beim Helium.

übrigen Beobachtern unter Benutzung der Sutherlandschen Korrektur, aber mit andern Koeffizienten (A) der Formel (6) sowie mit andern C-Werten errechneten Molekulardurchmesser fallen in die Grenzen der Tabelle 144, so daß wir auf ihre Anführung verzichten können. Es soll nur erwähnt werden, daß Hassé und Cook[1241]) nach ihrer genauen, für eine Sutherlandsche Molekel, deren anziehende Kraft mit r^{-5} abnimmt, gültigen Formel, für Argon

$$\sigma_{Ar} = 2{,}98\ \text{Å}$$

ableiteten, was sich nicht stark von dem in Tabelle 144 berechneten Wert unterscheidet.

5. **Bestimmung des Molekularfeldes.** Statt der theoretischen Formel von Sutherland wurde für die Darstellung der Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur oft eine empirische Gleichung von der Form:

$$\eta = a\,T^x \qquad (11)$$

benutzt, wo a einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Für starre, feldlose Molekeln sollte nach S. 357 Gleichung (11) mit $x = 1/2$ gelten; andererseits leitete Maxwell für die Molekeln, die aus Kraftzentren bestehen, die nur ein mit r^{-5} abfallendes abstoßendes Kraftfeld besitzen, die Gleichung (11) mit $x = 1$ ab. Empirisch wurden für x folgende Werte gefunden, die meist etwa für Zimmertemperatur Geltung haben:

He	Ne	Ar
0,681 (R)	0,646 (P)	0,815 (R)
0,685 (Sch)	0,645 (G)	0,82 (Sch)
0,647 (OW)		0,802 (P)

R = Rayleigh[1208, 1209]); Sch = Schultze[1210, 1211]); OW = K.-Onnes-Weber[1220]); P = Poser[1257 a]); G = Grollmuss[1257 b]); beide letzteren berechnen x aus den exper. Daten von Rankine.

Nach K.-Onnes und Weber[1220]) gibt die Formel (11) mit $x = 0{,}647$ für Helium einen überraschend guten Anschluß an die Erfahrung bis zu den tiefsten Temperaturen (vgl. Spalte 5 in Tabelle 137). Nach Jones[1239]) entspricht diese Formel theoretisch einem Kraftzentrum, daß mit $r^{-14{,}6}$ abstoßend wirkt, und praktisch gar kein anziehendes Feld besitzt.

Für sehr tiefe Temperaturen führt die Gasentartungstheorie von Nernst ebenfalls zu einem Ausdruck von der Form (11), mit $x = 1{,}5$. Günther[1226]) leitete aus seinen Messungen von η am Helium ab, daß x tatsächlich bei tiefen Temperaturen zunimmt, ohne aber (wenigstens beim Helium) im bisher erforschten Temperaturbereich den „theoretischen" Wert $x = 1{,}5$ zu erreichen; x ist nach Günther empirisch gleich 0,716 für den Bereich von 15^0 bis 81^0 abs., und wächst bis 1,000 für den Bereich von 15^0 bis 20^0 abs.

Jones[1239]) leitete eine Formel ab für die Temperaturabhängigkeit von η für Molekeln, die sich proportional r^{-3} anziehen und proportional r^{-n} abstoßen. Diese Formel ergab für Argon mit einigen verschiedenen n-Werten ($n = 15 - 25$) eine sehr gute Übereinstimmung mit der Erfahrung (bedeutend bessere, als nach Sutherland); geprüft wurde an den Daten von Schmitt (Tabelle 136).

Es scheint also aus dem zusammengestellten Material zu folgen, daß die Molekeln des Heliums und des Argons sich in bezug auf die innere Reibung so verhalten wie punktförmige Kraftzentren, die sich proportional etwa r^{-15} abstoßen; ein anziehendes Feld ist beim Helium praktisch nicht vorhanden, beim Argon erhält man mit einem zu r^{-3} proportionalen Feld einen guten Anschluß an die Erfahrung.

Für Neon fand Jones[1338]), indem er die innere Reibung aus der Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung (14) berechnete, als wahrscheinlichste Werte der Konstanten des abstoßenden Feldes $n = 21$ und $\lambda = 3{,}892 \cdot 10^{-165}$; die anziehende Kraft wurde nicht berechnet, ist aber nach Jones jedenfalls sehr klein. Über die Modelle der Edelgasmolekeln, die Jones aus anderen molekularen Eigenschaften abgeleitet hat, soll später (S. 400 und 407) berichtet werden.

Wärmeleitung.

1. **Bestimmung des Koeffizienten der Wärmeleitung** $\varkappa$. Der Koeffizient der Wärmeleitung $\varkappa$ wird definiert durch die der Gleichung (2) analoge Beziehung

$$-Q = \varkappa \cdot \frac{dT}{dz} \tag{12}$$

(Q = Wärmefluß pro sec und qcm in der. Richtung z, beim Temperaturgefälle $\frac{dT}{dz}$).

Die Ergebnisse der experimentellen Bestimmung von $\varkappa$ bei den Edelgasen sind in Tabelle 145 vereinigt. Es ist angegeben $\varkappa$ bei 0^0 in absoluten Einheiten und $\varkappa_t$ in Bruchteilen von $\varkappa_0$. Alle in Tabelle 145 angeführten Messungen beziehen sich auf höhere Drucke, bei denen $\varkappa$ als druckunabhängig betrachtet werden kann.

Sämtliche Messungen sind nach der Methode des elektrisch geheizten Drahtes (Schleiermacher) gemacht worden, nur die Messung von Mehliß nach der Methode von Stefan-Winckelmann.

Die Zahlen von Hercus und Laby[1252]) entstammen nicht einer Neubestimmung, sondern einer Umrechnung der alten Werte mit Hilfe des neubestimmten Wertes von $\varkappa$ für die Luft.

Über die Wärmeleitfähigkeit von Gemischen aus Helium und Argon s. die Arbeit von Wachsmuth[1246]).

Wenn die mittlere freie Weglänge mit den Gefäßdimensionen kommensurabel ist, wird $\varkappa$, ebenso wie η, eine Funktion des Drucks. Über die Wärmeleitung des He, Ne und Ar bei so tiefen Drucken liegt eine experimentelle Arbeit von Soddy und Berry[1253, 1254]) vor. Sie fanden, daß, wenn p in ihrem Apparat kleiner als 0,05 mm wird (beim H_2 und He noch früher), $\varkappa$ sich direkt proportional dem Druck verändert. Die absoluten Werte von $\varkappa$ bei so kleinen Drucken, die man aus der kinetischen Theorie leicht berechnen kann, fallen nach Soddy und Berry, besonders bei leichten Gasen (H_2, He), bedeutend (bis um 100 Proz.) größer aus, als die experimentell bestimmten. Die Erklärung liegt (vgl. die Arbeiten von v. Smoluchowski[1253b]) und Knudsen[1253a])) in der unvollständigen „Akkomodation" der Molekeln beim Stoß gegen die kalte Wand; d. h. die Molekeln prallen von der Wand ab, ohne ihren gesamten Energieüberschuß abgegeben zu haben, und zwar ist der „Akkommodationskoeffi-

Tabelle 145.

Wärmeleitung der Edelgase.

$\varkappa_0$ in gcalc · m^{-1} · sec^{-1} · grad^{-1} · 10^7 und $\varkappa_t$ in Bruchteilen von $\varkappa_0$.

	Beobachter	Jahr	$\varkappa$ bei T abs. =						
			20,9°	80,3°	81,4°	194,6°	273,1°	293°	373°
He	Schwarze[1244, 1245]	1903	–	–	–	–	**3386**	–	1,318 $\varkappa_0$
	Eucken I[1247]	1911	–	0,436 $\varkappa_0$	–	0,788 $\varkappa_0$	**3340**	–	1,193 $\varkappa_0$
	Eucken II[1248]	1913	0,154 $\varkappa_0$	–	0,441 $\varkappa_0$	–	**3365**	–	–
	Weber[1250]	1917	–	–	–	–	**3438**	1,057 $\varkappa_0$	–
	Hercus und Laby[1252]	1919	–	–	–	–	**3270**	–	–
			91,7°	198,7°	273,1°	293°	373°	378,9°	
Ne	Banawitz[1249]	1915	–	–	**1091**	–	1,259 $\varkappa_0$	–	–
	Weber I[1250]	1917	–	–	**1089**	1,057 $\varkappa_0$	–	–	–
	Weber II[1251]	1918	0,459 $\varkappa_0$	0,809 $\varkappa_0$	**1087**	–	–	1,237 $\varkappa_0$	–
	Weber III[1252a]	1927	–	–	**1104**	–	–	–	–
			90,4°	194,6°	273,1°	273,75°			373°
Ar	Mehliss[1243]	1902	–	–	–	**380**	–	–	–
	Schwarze[1242, 1244, 1245]	1903	–	–	**389,4**	–	–	–	1,26 $\varkappa_0$
	Eucken I[1247]	1911	0,366 $\varkappa_0$	0,750 $\varkappa_0$	**388**	–	–	–	1,311 $\varkappa_0$
	Eucken II[1248]	1913	–	–	**390**	–	–	–	–
	Weber[1250]	1917	–	–	**385**	–	–	–	–
	Hercus und Laby[1252]	1919	–	–	**385,0**	–	–	–	–

zient" bei leichten Molekeln am kleinsten. Knudsen[1254a]) fand für den Akkommodationskoeffizienten gegen blankes Platin die Werte 0,338 beim Helium, 0,653 bei Neon und 0,852 bei Argon; Schreiner[1255]) beim Argon den Wert 0,83.

Bei welchen Drucken die lineare Abhängigkeit von $\varkappa$ vom Druck zu erwarten ist, hängt selbstverständlich von den Gefäßdimensionen ab, und ist aus den Zahlen der Tabelle 145 leicht zu berechnen; $\bar{\lambda}$ ist dem Druck umgekehrt proportional.

Schreiner[1255]) wandte die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei geringen Drucken an, um auf Grund der Theorie von Knudsen die spezifische Wärme der Gase c bei tiefen Temperaturen zu bestimmen; der Zweck der Messung war, den Temperaturgang von c bei mehratomigen Gasen festzustellen, es wurde aber auch Ar mit untersucht.

2. **Verhältnis des Koeffizienten der Wärmeleitung zum Koeffizienten der inneren Reibung; Berechnung der mittleren freien Weglänge und des Molekulardurchmessers.** Die zu (6) analoge Beziehung zwischen dem Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit und der mittleren freien Weglänge $\bar{\lambda}$ lautet:

$$\varkappa = B_1 \rho \bar{\lambda} \bar{v} \cdot c_v = \frac{B_1}{A_1} \cdot \eta \cdot c_v \tag{13}$$

(ρ = Dichte, $\bar{v}$ = mittlere Molekulargeschwindigkeit, c_v = spez. Wärme bei konstantem Volumen). Daraus folgt, daß die Berechnung von $\bar{\lambda}$, also auch von σ, aus $\varkappa$ dieselben Werte liefern muß, wie eine Berechnung aus η, falls zwischen den Koeffizienten B_1 und A_1 die Beziehung

$$\varkappa = \frac{B_1}{A_1} \cdot \eta \cdot c_v = f \cdot c_v \cdot \eta \tag{14}$$

erfüllt ist. Bei der Wärmeleitfähigkeit ist aber die Ungewißheit bezüglich des Zahlenwertes des Koeffizienten B noch größer als bei der inneren Reibung. In der ganz elementaren Theorie ist $B_1 = A_1 = \frac{1}{3}$ also $f = 1$ und $\varkappa = c_v \cdot \eta$. Diese Beziehung stimmt aber in der Praxis gar nicht. Maxwell hat für Kraftzentren, die sich proportional r^{-5} abstoßen, $f = \frac{5}{2}$ berechnet. Chapman hat dann denselben Faktor für alle kugelsymmetrischen Molekeln abgeleitet.

Folgende empirische Werte von f wurden von verschiedenen Beobachtern angegeben:

Tabelle 146.

Faktor f in der Beziehung $\varkappa = f \cdot c_v \cdot \eta$ für die Edelgase.

	Beobachter	Jahr	t° C	f		Beobachter	Jahr	t° C	f
He	Schwarze[1245])	1903	0°	2,507	**Ne**	Banawitz[1249])	1915	0°	2,501
	Eucken[1248])	1913	0°	2,40	**Ar**	Schwarze[1245])	1903	0°	2,501
	"	"	−191,5	2,23		Eucken[1247])	1911	0°	2,46
	"	"	−252	2,02		" [1248])	1913	−182,5	2,57
	Hercus, Laby[1252])	1919	0°	2,31		Hercus, Laby[1252])	1919	0°	2,47

Man sieht aus Tabelle 146, daß der theoretische Wert $f = 2,5$ ziemlich genau gefunden wird. Die einzige reale Abweichung scheinen die Messungen

Euckens bei tiefen Temperaturen anzudeuten; bei 20° abs. wird $f_{He} = 2{,}02$. Nach Eucken bedeutet dies, daß bei tiefen Temperaturen der Austausch der translatorischen Energie beim Zusammenstoß zwischen den Molekeln unvollständig wird.

Jedenfalls folgt aus der Tabelle 146, daß, wenn man nach Gl. (13) $\bar{\lambda}_0$ und dann nach Gl. (1) σ' aus dem Wärmeleitungskoeffizienten $\varkappa_0$ berechnet, man unter Benutzung des Faktors $f = 2{,}5$ praktisch dieselben Werte bekommen muß wie bei der Berechnung aus den empirischen Koeffizienten der inneren Reibung η_0, d. h. die Werte der Tabelle 141 und 142. Wir brauchen daher diese Berechnung nicht auszuführen*). Andererseits ist es klar, daß die Anwendung der elementaren Beziehung $\varkappa = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} v \cdot c_v$ (also $B_1 = \frac{1}{3}$) zu $\bar{\lambda}$-Werten führen muß, die im Verhältnis 5:2 größer sind als die aus der analogen elementaren Beziehung $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{v}$ berechneten. Da σ umgekehrt proportional $\sqrt{\bar{\lambda}}$ ist, so wären die auf diese Weise berechneten σ-Werte $\sqrt{2{,}5} = 1{,}58$ mal kleiner als die nach Gleichung (6a) aus der inneren Reibung bestimmten.

Diffusion.

1. **Diffusion der Gase ineinander.** Der Diffusionskoeffizient Δ ist, analog zu η und $\varkappa$, durch die Gleichung

$$-V = \Delta \frac{dC}{dz}, \tag{15}$$

bestimmt, wo V das für 1 Sek. durch ein Quadratzentimeter in der Richtung von z beim Konzentrationsgefälle $\frac{dC}{dz}$ hindurchwandernde Gasvolumen ist.

Die Arbeiten über die gegenseitige Diffusion inaktiver Edelgase wurden bei Dorn in Halle ausgeführt, und zwar von:
Schmidt[1256]) und Lonius[1257]) für das Paar He/Ar,
Poser[1257 a]) für Ar/Ne, und
Grollmuss[1257 b]) für Ne/He.
Folgende Tabelle 147 enthält die gefundenen Diffusionskoeffizienten:

Tabelle 147.
Koeffizienten der Interdiffusion der Edelgase.
Δ in qcm/sec, bei 15° und 760 mm Hg.

	Δ	Beobachter
Reines He gegen reines Ar	0,708	Schmidt[1256])
	0,703	Lonius[1257])
Reines Ne gegen reines Ar	0,304	Poser[1257a])
Reines He gegen reines Ne	0,931	Grollmuss[1257b])

Die angegebenen Δ-Werte beziehen sich auf die gegenseitige Diffusion von reinen Gasen. Dieselben Arbeiten enthalten auch Messungen der

*) S. z. B. Jeans, Dynam. theory of gases, 4. Aufl. Tabelle auf S. 327.

Diffusionsgeschwindigkeit von Gemischen, also z. B. von Ne gegen Ne/Ar-Gemische verschiedener Konzentration usw. Es ergab sich, daß Δ in geringem, aber sicher nachweisbarem Maße vom Mischungsverhältnis abhängt — im Gegensatz zu den theoretischen Ableitungen von Stefan, Maxwell und Chapman. Die Theorie von O. E. Meyer sagt den Sinn der Veränderung (jedoch nicht ihre absolute Größe) richtig voraus.

Die Berechnung der mittleren freien Weglänge und des Molekulardurchmessers aus dem Diffusionskoeffizienten Δ ist mit neuen Unsicherheiten verbunden, schon weil stets zwei Gase mit verschieden großen Molekeln vorhanden sind. In den Arbeiten[1256—1257 b]) sind daher umgekehrt die aus der inneren Reibung gewonnenen σ-Werte zur Prüfung der verschiedenen vorgeschlagenen Theorien der Diffusion verwendet worden. Es muß bezüglich dieser Ergebnisse auf die Originalarbeiten verwiesen werden; vgl. auch die Diskussion der Arbeiten von Schmidt und Lonius bei Ramsay und Rudorf[B]), S. 131.

Verhältnismäßig zahlreich sind die Arbeiten über die Diffusionsgeschwindigkeit der radioaktiven Emanationen. Folgende Tabelle 148 enthält die Ergebnisse:

Tabelle 148.

Diffusionskoeffizient der Emanationen.
Δ im qcm/sec., bei 760 mm und 0°.

	Beobachter	Jahr	Δ
RaEm	In Luft:		
	Rutherford, Brooks[1258])	1902	0,07
	Curie, Danne[1259])	1903	0,100
	Chaumont[1262])	1909	0,1015
ThEm	In Luft:		
	Russ[1263])	1909	0,103
	Leslie[576])	1912	0,085 (15°)
	In Argon:		
	Russ[1263])	1909	0,084
AcEm	In Luft:		
	Debierne[1260])	1907	0,112
	Russ[1263])	1909	0,123
	Bruhat[1261])	1909	0,112 (15°)
	Leslie[576])	1912	0,098 (15°)
	In CO_2:		
	Russ[1263])	1909	0,077
	In H_2:		
	Russ[1263])	1909	0,412

Versuche, aus diesem Koeffizienten Δ auf Grund des Grahamschen Gesetzes das Molekulargewicht der Emanationen zu berechnen, führten stets zu viel zu kleinen Werten (40—100).

2. **Diffusion in Flüssigkeiten.** Die Geschwindigkeit, mit der ein Gas durch eine Flüssigkeitsschicht hindurchdringt, ist außer von seiner Molekulargröße und -masse sicherlich auch von seiner Löslichkeit in der betreffenden Flüssigkeit abhängig.

Bei den Edelgasen liegen Messungen nur an der Radiumemanation vor:

Tabelle 149.

Diffusionskoeffizient der RaEm Δ in qcm/sec.

Beobachter	Jahr	t⁰ C	Wasser	Benzol	Toluol	Alkohol
Wallstabe[1263 a)]	1903	?	$0,078 \cdot 10^{-5}$	–	$0,43 \cdot 10^{-5}$	–
Rona[1263 b)]	1917	18^0	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-5}$
Ramstedt[1263 c)]	1919	14^0	$0,95 \cdot 10^{-5}$	–	–	–

Die Zahlen von Wallstabe sind, wie ersichtlich, viel kleiner als die neueren Zahlen von Rona und Ramstedt.

Rona[1263 b)] und Ramstedt[1263 c)] haben mit ihren Werten von Δ den Durchmesser der Emanationsatome, nach einer Gleichung von Einstein — v. Smoluchowski, berechnet. Das Ergebnis lautet:

Tabelle 150.

Durchmesser der RaEm-Molekeln, ber. aus der Diffusion in Flüssigkeiten (in Ångström).

	aus Δ in Wasser	aus Δ in Alkohol	aus Δ in Benzol	aus Δ in Toluol
Rona[1263b)]	3,50	1,26	2,60	2,48
Ramstedt[1263 c)]	3,7			

Die Größenordnung ist in allen Fällen richtig. Eine größere Genauigkeit kann die Berechnung nicht beanspruchen; trotzdem ist beachtenswert, daß die aus der Diffusion in Wasser gewonnenen Zahlen fast genau dem gaskinetisch berechneten Durchmesser des Em-Moleküls entsprechen (vgl. Tabelle 144).

3. **Diffusion durch feste Stoffe.** Die Diffusion des Heliums, Wasserstoffs und Neons durch Quarz, Glas, Porzellan usw. ist sicherlich eine Folge des kleinen Molekulardurchmessers dieser Gase. Eine Löslichkeit im Sinne der Betätigung von v. d. Waals'schen Kohäsionskräften, liegt hier höchstwahrscheinlich nicht vor. Der Beweis für diese Behauptung ist darin zu suchen, daß die Intensität der v. d. Waals'schen Kräfte und die wahre Löslichkeit in der Richtung vom He zur RaEm zunimmt, während die „Löslichkeit" in Quarz usw. in derselben Richtung abnimmt. Somit ist die Durchlässigkeit von Quarz, Glas usw. für Wasserstoff, Helium und Neon eine Erscheinung, die wahrscheinlich von der Durchlässigkeit bestimmter Metalle für einige Gase grundverschieden ist.

Metalle. Die heißen Metalle sind für Helium (und Argon) undurchlässig, wie Ramsay und Travers[1264)] schon 1897 an rotglühendem Pd, Pt und Fe zeigten. Jaquerod und Perrot[1265 b)] meinten, eine geringe Durchlässigkeit von Platin für Helium bei 1000⁰ beobachtet zu haben. Nach Dorn[1266)] ist aber Platin-Iridium für Helium bis 1420⁰ undurchlässig, so daß Gefäße aus diesem Material zu Temperaturmessungen mit einem He-Gasthermometer bei hohen Temperaturen Verwendung finden können.

Quarz, Glas, Porzellan. Diese Stoffe sind für Helium und (in viel schwächerem Maße) auch für Neon schon bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur durchlässig, wie Jaquerod und Perrot[1265)] 1904

zunächst am Quarz entdeckten. Sie wollten ein He-Thermometer mit Quarzkugel zur Bestimmung des Schmelzpunkts des Goldes verwenden, bemerkten aber eine Druckabnahme statt einer Druckzunahme bei Temperaturerhöhung; bei 1100° ging die Diffusion sehr schnell vor sich; in 6 St. fiel der Druck von 212 auf 32 mm (auf Zimmertemperatur umgerechnet). Auch bei 510° und 220° war die Diffusion merklich, im letzten Fall aber schon sehr langsam. Die Geschwindigkeit des Druckabfalles war dem He-Druck im Gefäß annähernd proportional. In der nächsten Arbeit[1265a]) stellten Jaquerod und Perrot fest, daß auch Berliner Porzellan für He durchlässig ist und daß die Diffusionsgeschwindigkeit für Helium ungefähr dieselbe ist wie für Wasserstoff. Für andere Gase (N_2, O_2, CO_2) zeigte sich Quarz als vollkommen undurchlässig (bis 1067°); bei CO war das Ergebnis nicht ganz sicher. Jaquerod und Przemyski[1268]) haben Vergleichsmessungen am Helium zwischen 17° und 1200° und Wasserstoff zwischen 400° und 1200° angestellt. Helium diffundierte schon bei Zimmertemperatur mit merklicher Geschwindigkeit; aus einer Kugel mit 50 qcm Oberfläche und 0,8 mm Wandstärke ging 1 cmm stündlich verloren; bei 1200° ist die Geschwindigkeit etwa 1000 mal höher. Wasserstoff diffundiert langsamer; die absoluten Temperaturen, bei denen He und H_2 gleich schnell diffundieren, verhalten sich wie 1:1,8. Die Geschwindigkeit ist beim H_2 und He dem Druck proportional. Die Verfasser untersuchten die Löslichkeit des H_2 und He im Quarz; sie glaubten eine solche im Falle des Heliums nachgewiesen zu haben, indem sie zeigten, daß Quarzglassplitter Helium absorbierten und dieses beim Erhitzen wieder abgaben; die Auflösung schien dem Henryschen Gesetze zu gehorchen (vgl. S. 369).

Durch gewöhnliches Glas diffundiert Helium nach Jaquerod und Przemyski[1268]) ebenfalls merklich, wenn auch (bei 400°) etwa 100 mal langsamer als durch Quarz.

Watson[1187]) gab an, daß bei seinen Versuchen durch 62 qcm einer 0,35 mm dicken Quarzwand bei 1200° etwa 1 ccm He in 3 St. hindurchkam, wobei der He-Druck etwa $^1/_4$ Atm. betrug. Er errechnet daraus, daß die Diffusion für 1 qcm, bei 1 mm Dicke und 1 Atm. Druck, 0,007 ccm für 1 St. betragen muß, was aber mit den späteren Angaben von Williams und Ferguson nicht übereinstimmt (nach letzteren mußte die Diffusion viel stärker sein).

Lo Surdo[1269]) untersuchte die Diffusion von H_2, He und Ne durch schwach erwärmtes Glas. Er wies eine solche nach an einem elektrisch geheizten, vorher ausgepumpten Glasröhrchen, das außen von einer H_2- oder He-Atmosphäre umgeben war, sowie an einer in solcher Atmosphäre befindlichen stromdurchflossenen Plückerröhre. Die Versuche wurden mit reinem H_2 und mit einem „Ballon-Helium" ausgeführt, dessen Ursprung nicht genau angegeben ist, das aber merkwürdigerweise Neon enthielt. Nach Lo Surdo heißt die Reihenfolge der Diffusion: Wasserstoff, Helium, Neon. Lo Surdo meinte, seine Versuche genügen, um die „Umwandlung von Wasserstoff in Helium und Neon" nach Collie, Patterson und Masson (S. 187 ff.) zu erklären. Einwände dagegen s. Cardoso[617]). Piutti und Boggio-Lera[1270]) untersuchten ebenfalls die Diffusion des Heliums durch Thüringer Glas, und fanden, daß sie kleiner ist als von anderer Seite angegeben, aber immerhin nachweisbar, und bei 400—550° stark ansteigt. Dünne Plättchen von kristallinischem Quarz und Glimmer (Muskovit) vermag Helium, nach Piutti und Boggio-

Lera[1271]) nicht zu durchdringen, so daß die Diffusion offenbar nur auf amorphe Stoffe beschränkt ist.

Williams und Ferguson[1272]) untersuchten die Diffusion durch klares Quarzglas, sowie durch Pyrexglas und Jenaer Hartglas. Sie fanden

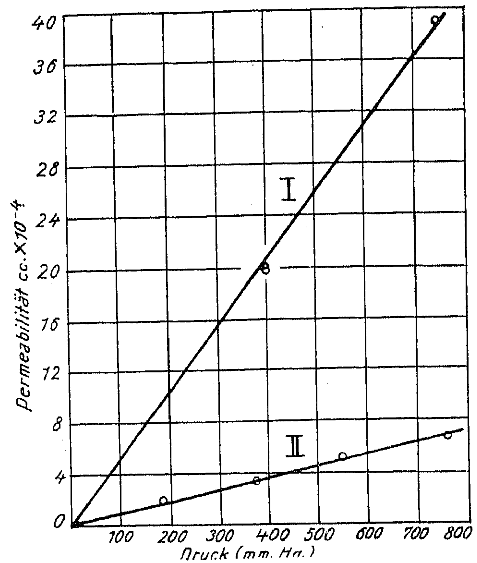


Fig. 43. Durchlässigkeit von Quarz für Helium (ccm/Stunde und qcm bei 1 mm Wandstärke) in Abhängigkeit vom Druck.

mit N_2 und Luft gar keine Diffusion, mit H_2 merkliche Diffusion nur durch Quarz, nicht aber (bis 640°) durch Pyrex- und Jenaer Glas. Dagegen diffundierte Helium durch alle drei Stoffe. Durch Quarzglas konnte die Diffusion von 180° an messend verfolgt werden; durch Pyrexglas war sie (unter

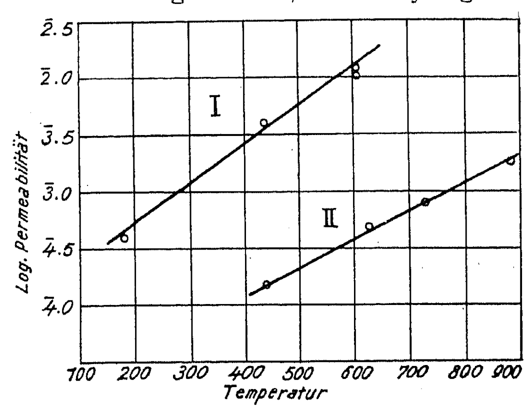


Fig. 44. Durchlässigkeit von Quarz für Helium in Abhängigkeit von der Temperatur.

1 Atm. Überdruck) bei 610° meßbar ($5{,}2 \cdot 10^{-4}$ ccm pro St. und qcm bei 1 mm Dicke). Helium diffundiert durch Quarz bei 500° 22 mal schneller als Wasserstoff (vgl. dagegen oben die Angaben Lo Surdos über die Diffusion durch Glas). Die Figg. 43 und 44 zeigen die lineare Abhängig-

keit der Diffusionsgeschwindigkeit vom Druck und ihre exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur. Bei 480° ergibt sich aus diesen Kurven, nach Piutti und Boggio-Lera[1271]) die Diffusionsgeschwindigkeit zu $D = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$ ccm/St. qcm, während nach ihren eigenen Versuchen bei dieser Temperatur $D = 2 \cdot 10^{-5}$ ccm/St. qcm, also 230 mal kleiner ist. Auch die Extrapolation der Kurven von Williams und Ferguson auf 1200° ergibt eine viel schnellere Diffusion, als sie Watson[1187]) (s. oben) bei dieser Temperatur beobachtet hatte.

Diese starken Diskrepanzen sind vielleicht durch die Verschiedenheiten des verwendeten Materials erklärlich, bedürfen aber jedenfalls noch einer experimentellen Klarstellung.

Bei Zimmertemperatur konnte Elsey[1273a]) eine merkliche Heliumdiffusion durch Quarzglas von 0,5 mm Stärke unter 100 Atmosphären Druck nachweisen. Nach Paneth und Peters[629]) lassen sich nach einer sehr empfindlichen Nachweismethode (S. 132) auch die durch Glas bei Zimmertemperatur hindurchdiffundierten Heliummengen nach etwa einer Woche nachweisen, und zwar handelt es sich um Diffusion von Helium aus der atmosphärischen Luft ins Vakuum, also unter einem Teildruck von nur 0,000006 Atmosphären!

Angaben über die Diffusionsgeschwindigkeit des Neons durch Quarzglas finden sich bei Watson[1187]), Richardson und Ditto[1267]), Lo Surdo[1269]) und Paneth und Peters[629, 352b]). Nach Richardson und Ditto[1267]) erscheint in einem leeren, in der Luft auf 1000° erhitzten Quarzgefäß nach 2 Stunden das vollständige Heliumspektrum und die gelbe Neonlinie, und nach 12 Stunden ist das volle Neonspektrum da. Jedenfalls diffundiert aber Neon (s. Lo Surdo[1269]), Paneth und Peters[629, 952b])) viel langsamer, als Helium. Richardson und Ditto[1267]) schlugen vor, Helium und Neon mittelst Diffusion durch Quarz von andern Gasen zu trennen. Watson[1187]) versuchte dagegen, Helium vom Neon auf diese Weise zu trennen, fand aber die Methode unzweckmäßig. Paneth und Peters[629]) fanden den Unterschied in der Durchlässigkeit von heißem Glas für Helium und Neon so groß, daß sie die Diffusion durch Glas als technische Methode zur Trennung von He-Ne-Gemischen vorschlugen[352b]) (s. S. 107).

Wir erwähnen an dieser Stelle auch die Versuche über die „Löslichkeit" des Heliums im Quarz und Glas, obwohl zumindestens bei den mit Pulvern angestellten Versuchen die Adsorption eine wesentliche Rolle gespielt haben muß. Cameron und Ramsay[567]) fanden, daß die Wände eines Quarzröhrchens Helium selektiv absorbierten; die absorbierte Menge war ziemlich beträchtlich — in einem Versuch verschwanden nach ca. 30 St. 0,5 cmm Helium (80 Proz. von der ursprünglich vorhandenen Menge). Sieverts und Bergner[1431]) beobachteten ebenfalls eine bedeutende Absorption von Helium im Quarzglaspulver. Williams und Ferguson[1273]) „sättigten" Quarzsplitter bei einer bestimmten Temperatur mit H_2 und He, pumpten dann das Gas ab und erhitzten die Splitter im Vakuum 100° über der Temperatur, bei der die Absorption durchgeführt war. Sie fanden, daß bei 515° 1 ccm Quarz unter 1 Atm. Druck etwa 0,010 ccm He (gegen 0,009 ccm H_2) löst; 1 ccm Pyrexglas löst bei 515° 0,0085 ccm Helium. Die Löslichkeiten von He und H_2 sind also etwa gleich, während die Diffusionsgeschwindigkeiten nach denselben Verfassern sich bei dieser Temperatur wie 22:1 (s. oben) verhalten.

Die Löslichkeit des H_2 und He im Quarz scheint dem Henryschen Gesetz zu gehorchen (vgl. Jaquerod und Przemyski[1268])).

Paneth und Peters[629]) fanden, daß Glas die Fähigkeit besitzt, Helium aus einem Helium-Neon-Gemisch selektiv zu lösen. Röhrchen, die mehrere Tage mit einem He-Ne-Gemisch (1 : 3) bei 250 mm Druck gefüllt und dann ausgepumpt waren, gaben beim Erhitzen im Vakuum reines Helium ab. Nach Paneth, Peters und Günther[629a]) sind die von größeren Glasoberflächen auf diese Weise aufgenommenen Heliummengen schon beim Stehen in der Luft bei sehr empfindlicher Analyse nachweisbar.

Mercanton[1274]) machte die Beobachtung, daß die RaEm durch erhitztes, weich gewordenes Glas nicht merklich diffundiert.

Kautschuk. Die Diffusion des Heliums durch Kautschuk und gummierte Stoffe wurde, wegen der Bedeutung für die Füllung von Luftschiffen, S. 151 besprochen; s. dort auch die Literatur. Als wesentliches Ergebnis soll hier erwähnt werden, daß diese Diffusion anscheinend ebenso wie diejenige durch Quarz linear vom Druck und exponential von der Temperatur abhängt, daß aber das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten des He und des H_2 in diesem Fall nur etwa 0,7 beträgt, was dem Grahamschen Effusionsgesetz annähernd entspricht. ($\sqrt{2} : \sqrt{4}$ ca. 0,7).

Zusammenstellung der Ergebnisse über den Durchmesser der Edelgasmolekeln.

Es sollen hier die an verschiedenen Stellen (S. 306, 357, 359, 404, 407, 412) auf Grund der Vorstellung von starren, elastischen, kugelförmigen Molekeln gewonnenen Ergebnisse über den Durchmesser der Edelgasmolekeln zusammengestellt werden:

Tabelle 151.

Molekulardurchmesser der Edelgase σ in Ångström-Einheiten.

	Bestimmungsmethode	He	Ne	Ar	Kr	X	Em
1.	Obere Grenze aus der extrapolierten Nullpunktsdichte (Tabelle 179)	3,90	3,08	3,69	3,93	4,20	(4,70)
2.	Aus dem Durchmesser edelgasähnlicher Ionen in Kristallgittern (Tabelle 182)	–	2,30	3,14	3,42	3,94	–
3.	„Scheinbarer 0°-Durchmesser" aus der inneren Reibung nach Chapman (Tabelle 142)	2,18	2,59	3,66	4,17	4,91	5,59
4.	„Wahrer Durchmesser" nach Sutherland (aus der inneren Reibung) (Tabelle 144)	1,94	2,32	2,90	3,13	3,44	3,74
5.	Aus der Konstante b_k der v. d. Waalsschen Gl. (Tabelle 186)	2,65	2,37	2,94	3,15	3,43	3,65
6.	Durchmesser des „leitenden Kerns" aus dem Brechungsindex (Tabelle 108)	1,17	1,47	2,36	2,71	3,19	3,52
7.	Mittlerer Durchmesser der äußern Elektronenbahnen nach Cabrera (Tabelle 106)	1,14	1,08	1,70	2,06	2,88	–

Die Zahlen der Tabelle 151 ergeben ein ziemlich eindeutiges Bild. Während die „scheinbaren" 0°-Durchmesser σ_0' bedeutend größer sind, als die aus den Ionengittern interpolierten (und infolge des Vorhandenseins

von Zwischenräumen im Gitter als σ_{max} aufzufassenden) Werte, fallen die nach Sutherland berechneten „wahren" Molekulardurchmesser teils (Ne) mit den kristalltheoretischen Werten übereinstimmend aus, teils sind sie kleiner als diese, und zwar wächst die Differenz vom Ar zum X. Diese Erscheinung wäre einfach durch die Vergrößerung der Atomabstände im Gitter zu deuten. Die nach v. d. Waals berechneten σ-Werte stimmen — bis auf Helium — ausgezeichnet mit den gaskinetischen σ-Werten überein. Allerdings ist diese Übereinstimmung mit Vorsicht theoretisch zu verwerten, da die b-Werte der v. d. Waalsschen Gleichung bekanntlich je nach der Berechnungsart stark verschieden ausfallen, und warum gerade die aus den kritischen Konstanten ermittelten b-Werte zu „richtigen" σ-Werten führen sollten, und nicht z. B. die aus der 0^0-Isotherme berechneten, ist völlig unklar.

Die aus der Dielektrizitätskonstante bzw. aus dem Brechungsindex berechneten σ-Werte sind durchweg kleiner, als die gaskinetischen, nähern sich aber diesen letzten bei zunehmendem Atomgewicht, so daß bei der Ra Em bereits eine gute Übereinstimmung festzustellen ist. Man kann das so deuten, daß der „leitende Kern" der Molekel kleiner ist, als die Molekel selbst, oder daß die Molekel nicht streng kugelförmig ist, wodurch die Polarisation verkleinert wird. Jedenfalls erscheint die tatsächlich erreichte Übereinstimmung der aus ε bzw. n_∞ berechneten σ-Werte mit den gaskinetischen σ-Werten unerwartet gut, wenn man sich an das bei den atomaren Eigenschaften benutzte Elektronenmodell des Atoms erinnert.

Auffallend ist in Tabelle 151 das zweimalige Herausfallen des Heliums, dessen Durchmesser in Zeile 1 und 5 größer erscheint, als derjenige des Neons (in 1 sogar als derjenige des Argons). Diese beiden „zu hohen" Werte haben ihren gemeinsamen Grund in der aus Tabelle 178, S. 402, ersichtlichen auffallend geringen Dichte des flüssigen Heliums, die sich gleichmäßig beim Siedepunkt, bei der Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt und im kritischen Punkt zeigt (zu kleine kritische Dichte, also auch zu kleiner kritischer Druck).

Die unter 7 angeführten mittleren Durchmesser der äußern Elektronenbahnen beruhen auf einer „klassischen" Deutung der diamagnetischen Suszeptibilität der Edelgase, und können nach den neueren Anschauungen über den Atombau nur mit Vorbehalt benutzt werden.

---

3. Zustandseigenschaften gasförmiger Edelgase.

Der „Zustand" eines homogenen im Gleichgewicht befindlichen Körpers ist der Inbegriff seiner Temperatur T, des auf ihm lastenden Druckes p und seines spez. Volumens v $\left(\text{bzw. seiner Dichte } \rho = \frac{1}{v}\right)$. Diese drei Größen sind durch die „Zustandsgleichung"

$$f(T, v, p) = 0 \quad (1)$$

verknüpft.

Wir betrachten in diesem Abschnitt nur die Zustandseigenschaften der gasförmigen Edelgase in genügender Entfernung vom Übergangsgebiet (d. h. von der Kondensation oder dem kritischen Zustand). Der letzte soll in Abschnitt 5, der flüssige Zustand im Abschnitt 4 behandelt werden. Eine vollständige Zustandsgleichung müßte das Verhalten einer Substanz in allen Aggregatzuständen genau wiedergeben. Eine solche ist für die Edelgase noch ebensowenig bekannt, wie für mehratomige Stoffe.

Isothermen der Edelgase.

Um eine anschauliche zweidimensionale Darstellung der Zustandseigenschaften zu ermöglichen, zerlegt man gewöhnlich Gleichung (1) in eine Reihe von Teilgleichungen:

$$p = f(v)_{T=\text{const}} \quad \text{oder} \quad v = f(p)_{T=\text{const}} \quad \text{(Isothermengleichung)}. \quad (2)$$

Ein genügend dichtes Netz solcher Isothermen gibt das gesamte Verhalten des Stoffes gegenüber Änderungen von Druck und Temperatur wieder. Man kann aus diesem Netz auch die übrigen in (1) enthaltenen Teilgleichungen $v = f(T)_{p=\text{const}}$ und $p = f(T)_{v=\text{const}}$ (Isobaren und Isochoren) rechnerisch ermitteln.

Für ideale Gase gilt $pv = RT$, Gleichung (2) stellt also eine Hyperbel dar. Man bestimmt gewöhnlich statt (2) eine der Beziehungen:

$$pv = f_1(p)_{T=\text{const}} \quad \text{oder} \quad (3\,a)$$

$$pv = f_2\left(\frac{1}{v}\right)_{T=\text{const}}; \quad (3\,b)$$

denn die Abweichungen von der Geradlinigkeit und der Parallelität mit der Abszissenachse sind viel einfacher darstellbar, als die Abweichungen von der Hyperbelgestalt. Die durch (3) dargestellten Kurven nennt man ebenfalls schlechthin „Gasisothermen".

Tabelle 152.

Meßbereiche der Isothermenmessungen an Edelgasen.

I. Messungen von Ramsay und Travers[60]).

Druck in Metern Hg-Säule.

t⁰ C	He	Ne	Ar	Kr	X
11,2	21,120 – 77,012	48,876 – 71,458	22,945 – 76,852	19,669 – 77,322	19,492 – 40,430
237,3	40,956 – 77,884	54,157 – 71,840	33,844 – 77,954	38,707 – 79,108	40,682 – 77,935

II. Leydener Messungen.

He: 1. Kamerlingh-Onnes[1290]); 2. K.-Onnes[1291]); 3. Martinez, K.-Onnes[1292]); 4. Penning, K.-Onnes[1293]); 5. Boks, K.-Onnes[1294]); 6. K.-Onnes, Boks[1295]); 7. v. Agt, K.-Onnes[1296]).
Ne: 1. K.-Onnes, Crommelin[1306]); 2. Crommelin, P.-Martinez, K.-Onnes[1307]).
Ar: 1. K.-Onnes, Crommelin[1309]).

	t⁰ C	Druckbereich in Atmosphären	Zahl der best. Punkte
He 1. (1908)	+100,35	42,574 – 66,590	3
	+20	27,539 – 53,708	3
	0,00	26,634 – 50,240	3
2. (1908)	– 103,57	20,580 – 33,383	4
	– 182,75	13,751 – 18,189	3
	– 216,56	9,564 – 11,448	3
	– 252,72	53,948 – 65,997	3
	– 258,82	40,012 – 59,797	4
3. (1923)	– 252,59	0,0967 – 0,8623	4
4. (1923)	– 205,31	43,987 – 50,301	3
	– 212,06	40,113 – 45,220	5
	– 217,41	36,351 – 41,018	4
	– 252,65	12,411 – 13,902	5
	– 258,34	8,6142 – 9,728	3
5. (1924)	+20	27,428 – 63,413	20
	0	26,664 – 58,585	11
	– 37,40	24,464 – 46,551	9
	– 70,32	22,816 – 56,269	9
He 5. (1924)	– 103,64	21,342 – 49,961	10
	– 142,01	20,538 – 53,065	10
	– 183,32	20,611 – 37,015	6
	– 201,51	20,105 – 29,692	2
	– 225,01	43,444 – 55,064	4
	– 235,91	36,680 – 55,164	5
	– 249,87	25,274 – 32,843	6
	– 252,63	22,531 – 28,527	5
	– 256,04	18,735 – 22,497	5
	– 258,78	15,427 – 17,783	5
6. (1924)	– 268,88	0,2709 – 0,9928	5
	– 269,37	0,1550 – 0,5703	7
	– 269,69	0,2323 – 0,3531	3
	– 270,52	0,03081 – 0,06491	3
7. (1925)	– 203,23	0,190 – 1,490	4
	– 252,54	0,0998 – 0,900	4
	– 252,56	0,1004 – 0,905	5
	– 252,58	0,1004 – 0,892	4
	– 256,44	0,10453 – 0,228	3
Ne 1. (1915)	+ 20,00	22,804 – 93,298	17
	0,00	22,064 – 84,662	12
	– 182,6	67,468 – 79,168	3
	– 200,1	61,657 – 79,923	4
	– 208,1	58,472 – 79,288	5
	– 213,1	53,896 – 79,698	5
	– 217,5	49,930 – 79,417	6
Ne 2. (1919)	– 103,01	35,558 – 78,110	7
	– 141,22	33,840 – 78,558	8
	– 182,60	32,067 – 63,32	9
	– 200,08	26,214 – 47,951	10
	– 208,10	24,071 – 41,798	5
	– 213,08	23,086 – 37,418	6
	– 217,52	21,349 – 32,725	6
Ar 1. (1910)	+ 20,39	21,783 – 61,741	8
	+ 18,39	37,264 – 62,489	3
	0,00	20,576 – 62,230	6
	– 57,12	17,872 – 62,079	6
	– 87,05	16,178 – 61,830	6
	– 102,51	14,864 – 62,239	11
	– 109,88	14,443 – 59,616	10
	– 113,80	31,001 – 58,898	9
Ar 1 (1910)	– 115,86	31,323 – 61,626	9
	– 116,32	13,863 – 60,669	12
	– 119,20	13,776 – 54,244	15
	– 120,24	30,809 – 53,191	9
	– 121,21	13,754 – 50,855	10
	– 130,38	12,773 – 32,993	7
	– 139,62	11,986 – 14,586	2
	– 149,60	11,150 – 12,788	2

III. Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

He: 1. Holborn, Schultze[1297]); 2. Holborn, Otto[1298]); 3. Holborn, Otto[1299]); 4. Holborn, Otto[1300]); 5. Holborn, Otto[1301]); 6. Heuse[1317]).
Ne: 1. Holborn, Otto[1299]) (Ne-Isothermen aus denjenigen des He/Ne-Gemisches ber.); 2. Holborn, Otto[1308]); 3. Holborn, Otto[1301]); 4. Heuse[1317]).
Ar: 1. Holborn, Schultze[1297]); 2. Holborn, Otto[1299]); 3. Holborn, Otto[1300]).

	t° C	Druckbereich in Metern Hg-Säule	Zahl der best. Punkte		t° C	Druckbereich in Metern Hg-Säule	Zahl der best. Punkte
He 1. (1915)	+ 100	14,929 – 37,871	4	**He** 4. (1924)	– 50	17,115 – 74,686	7
	+ 50	19,157 – 35,516	4		– 100	14,118 – 74,475	9
	0	19,229 – 38,328	4		– 150	18,729 – 74,837	6
					– 183	14,964 – 55,079	5
2. (1922)	+ 100	14,930 – 75,579	11	5. (1926)	– 183	38,852 – 74,169	4
	+ 50	19,157 – 75,195	9		– 208	19,391 – 74,120	4
	0	19,229 – 74,497	8		– 252,8	8,955 – 74,456	5
3. (1924)	+ 400	20,095 – 74,752	9		– 258,0	9,054 – 74,241	5
	+ 300	56,777 – 57,152	2	6. (1926)	0°	0,393 – 1,464	
	+ 200	17,553 – 75,033	8				
Ne 2. (1925)	+ 400	20,617 – 74,637	5	**Ne** 2 (1925)	– 50	16,800 – 75,347	7
	+ 300	20,024 – 75,230	7		– 100	18,984 – 75,196	7
	+ 200	17,053 – 75,351	8		– 150	18,277 – 74,197	6
	+ 100	29,746 – 75,312	6		– 183	14,985 – 55,842	6
	+ 0	18,935 – 75,286	12	3. (1926)	– 207,9	15,106 – 67,338	7
				4. (1926)	0°	0,384 – 1,477	
Ar 1. (1915)	+ 200	18,506 – 75,017	8	**Ar** 2. (1924)	+400	19,399 – 75,819	8
	+ 150	16,321 – 74,323	9		+300	19,554 – 74,921	8
	+ 100	14,921 – 74,384	9	3. (1924)	– 50	15,165 – 75,182	8
	+ 50	19,256 – 74,471	8		– 100	19,900 – 56,410	6
	0	19,230 – 74,408	8				

He/Ne-Gemisch	Holborn, Otto[1299])	0 – 400° C	17 – 75 m Hg-Säule

IV. Sonstige Messungen.

	Beobachter	Jahr	t° C	Druckbereich
He	1. Jaquerod, Scheuer[1302])	1905	0°	400 – 800 mm
	2. Burt[1303])	1910	0°	147 – 338 „
	3. Sackur[1304])	1914	– 253°	0,07 – 0,6 Atm.
	4. Bridgman[1305])	1923	65°	3000 – 15 000 kg/cm²
Ne	5. Burt[1303])	1914	0°	144 – 860 mm
	6. Leduc[1192])	1914	17°	1 – 5 Atm.
Ar	7. Rayleigh[1310])	1902	10 – 15°	75 – 150 mm
	8. Leduc[1193 a])	1918	14°	1 – 5 Atm.
	9. Bridgman[1305])	1923	55°	2000 – 15 000 kg/cm²
RaEm	10. Ramsay, Soddy[530])	1904	–	55 – 766 mm
	11. Cameron, Ramsay[567])	1907	10,8°	23 – 140 „
Ar/N_2 Gemische	12. Holst, Hamburger[321])	1916	– 183 bis – 200	50 – 1200 „

Die Neigung der Isothermen gegenüber der p-Achse nennt man die „Kompressibilität" des Gases; wir bezeichnen sie mit K. Es ist nach (2) $K = \frac{dv}{dp}$; man bezeichnet aber bei den Gasen gewöhnlich den durch Differentiation von (3a) sich ergebenden Ausdruck $K = \frac{d(pv)}{dp}$ ebenfalls als „Kompressibilität". Während also die nach (2) definierten Isothermen bei einem idealen Gas Hyperbeln sind, und die Kompressibilität $K = -\frac{RT}{p^2}$ beträgt, sind die nach (3) definierten Isothermen eines idealen Gases horizontale Geraden und seine Kompressibilität ist gleich Null.

1. **Übersicht über die Messungen.** Vorstehende Tabelle 152 enthält die Übersicht über das vorhandene Zahlenmaterial. Ausgenommen sind die ersten Untersuchungen von Ramsay (in[4])) und Ramsay und Travers[59]), die nur noch rein historisches Interesse beanspruchen können, als erster Beweis dafür, daß die Edelgase den Gasgesetzen gehorchen, also keine Dissoziations- und Assoziationserscheinungen zeigen.

Vgl. für He auch Henning und Heuse[1315]) und Baxter und Starkweather[1190a]).

Wie aus Tabelle 152 ersichtlich, sind die Isothermen von Krypton und Xenon seit den Messungen von Ramsay und Travers[60]) im Jahre 1901 nicht mehr untersucht worden.

Die in Tabelle 152 zusammengestellten Messungen können in vier Gruppen eingeteilt werden:

a) Messungen bei Drucken von der Größenordnung 10—100 Atm., die zur allgemeinen Festlegung der Isothermen der Edelgase bei mittleren Drucken bestimmt waren (alle Messungen von Ramsay und Travers, alle Leydener Messungen mit Ausnahme von Nr. 3, 6 und 7 beim He, alle Messungen in der Phys.-Techn. Reichsanstalt, außer Nr. 6 beim He und Nr. 4 beim Ne).

b) Messungen bei tiefen Temperaturen und kleinen Drucken (Leydener Messung Nr. 3, 6 und 7 am He, und Messung von Sackur[1304]) in IV).

c) Messungen der 0°-Isotherme bei Drucken von ca. 1 Atm., die zur Reduktion der Normaldichte der Edelgase auf den Idealzustand dienen sollten (vgl. S. 341 ff.); dazu gehören die Messungen Nr. 1, 2, 5, 6, 7 und 8 im Teil IV der Tabelle 152, sowie auch Nr. 6 (He) und Nr. 4 (Ne) in Teil III.

d) Messungen von Bridgman[1305]) bei extrem hohen Drucken.

Im folgenden sollen die wesentlichen Meßergebnisse zusammengestellt werden:

2. **Heliumisothermen.** Von den Leydener Messungen geben wir nur die neueren[1292—1296]) wieder. (Tabelle 153, S. 376—377.)

Eine analytische Darstellung wurde für die meisten dieser neueren Messungen noch nicht gegeben. Nur für die Isotherme —217,41° berechneten Penning und K.-Onnes[1293]) die sogen. „Virialkoeffizienten" A, B′, C′.... der Gleichung (4b′) (S. 388). v. Agt und K.-Onnes[1296]) gaben für die von ihnen gemessenen Isothermen bei —256,44°, —252,58°, —252,56°, —252,54° und —203,23° nur die Koeffizienten A und B′ an, da

Tabelle 153.

Heliumisothermen nach Leydener Messungen.
[p in intern. Atm.; v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0° und 1 Atm.]
0° C = 273,09° abs.

I. Bei Temperaturen des flüssigen Heliums nach K.-Onnes, Boks[1295]).

− 270,52° C		− 269,37° C		− 268,88° C	
p	p v	p	p v	p	p v
0,03081	0,00911	0,1550	0,01294	0,2709	0,01453
4857	875	1616	290	3551	404
6491	858	2493	248	3800	402
− 269,69° C		2748	228	6624	269
0,2323	0,01126	2757	232	9928	072
2608	103	4322	152		
3531	041	5703	072		

II. Bei tiefen Temperaturen und kleinen Drucken, nach P.-Martinez, K.-Onnes[1292]) (b) und v. Agt, K.-Onnes[1296]) (a).

$d = \frac{1}{v}$	p v	$d = \frac{1}{v}$	p v	$d = \frac{1}{v}$	p v
(a) − 256,44° C		(a) − 252,58° C		(a) − 252,54° C	
0,74442	0,060897 (?)	1,33622	0,075153	1,32680	0,075229
2,23038	905	3,95905	046	6,68009	170
3,73868	868	6,62529	024	9,36906	158
(b) − 252,58° C		11,8983	4973	11,98147	148
1,28965	0,074987	(a) − 252,56° C		(a) − 203,23	
3,82072	984	1,33583	0,075149	0,74310	0,25582
3,82048	945	3,99821	127	2,2150	591
6,39307	949	4,00075	137	3,7153	607
11,48163	906	6,70706	094	6,6706	641
		12,0625	056		

III. Bei mittleren Drucken, nach Penning, K.-Onnes[1293]) (a) und Boks, K.-Onnes[1294]) (b).

p	p v	p	p v	p	p v
− 258,34° (a)		− 235,91° (b)		− 217,41° (a)	
8,0142	0,051308	36,680	0,14982	36,351	0,22017
9,1678	118	40,323	15148	38,669	131
9,7283	014	50,340	15618	41,026	238
− 252,65° (a)		50,348	15614	41,018	238
12,411	0,474846	55,164	15854	− 212,06° (a)	
13,1965	943	− 225,01° (b)		40,113	0,24207
13,197	954	43,444	0,19516	42,770	326
13,903	5037	43,469	19513	42,749	318
13,902	34	48,580	19761	45,220	441
		55,064	20084	45,220	446

Tabelle 153, III (Fortsetzung).

p	p v
— 205,31 (a)	
43,987	0,26896
47,605	7073
50,301	208
— 201,51⁰ (b)	
20,105	0,27158
29,692	27693
— 183,32⁰ (b)	
20,611	0,33905
23,209	34072
23,225	073
26,541	257
30,967	506
37,015	825
— 142,01⁰ (b)	
20,538	0,49108
24,583	316
24,878	325
24,885	334
28,203	541
28,755	568
28,773	580
34,063	885
41,524	50272
53,065	50878
— 103,64⁰ (b)	
21,342	0,63206
21,540	63196

p	p v
— 103,640 (b)	
24,126	63374
27,661	63617
27,693	63602
32,403	63883
32,620	63883
35,306	64027
39,519	64216
49,961	64792
— 70,32⁰ (b)	
22,816	0,75411
24,891	75559
28,767	75838
28,781	75843
33,918	76092
35,288	76293
41,134	76452
43,394	76674
56,269	77314
— 37,40⁰ (b)	
24,464	0,87584
26,874	87741
26,882	87698
30,239	87908
31,346	87956
37,431	88417
37,437	88344
37,548	88355
46,551	88745

p	p v
0,00⁰ (b)	
26,664	1,0146
30,863	159
31,155	167
35,639	183
37,311	198
38,945	196
44,852	220
46,212	224
52,487	271
53,016	265
58,585	294
+ 20,00⁰ (b)	
27,428	1,0878
32,215	901
33,124	908
33,387	896
33,446	899
36,373	929
38,533	926
38,552	924
38,777	932
42,199	943
42,217	944
48,545	981
48,641	971
48,730	973
51,306	998
51,347	997
55,518	1016
57,331	1020
57,833	1021
63,413	1050

die Isothermen in dem untersuchten Gebiet kleiner Dichten $\left(\frac{1}{v} < 12\right)$ durch Gerade wiedergegeben werden können. Folgende Tabelle 154 enthält diese Koeffizienten zusammen mit denjenigen, die Kamerlingh-Onnes aus seinen ersten Isothermenmessungen im Jahre 1908 abgeleitet hatte.

Tabelle 154.

Analytische Darstellung der Leydener Heliumisothermen; p in int. Atm., v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0⁰ und 1 Atm.

$$p\,v = A + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2} + \frac{D'}{v^4} + \frac{E'}{v^6} + \frac{F'}{v^8} \quad \text{[Gl. (4 b'), S. 388].}$$

	t^0 C	A	$B' \cdot 10^3$	$C' \cdot 10^6$	$D' \cdot 10^{-12}$	$E' \cdot 10^{-18}$	F′
1. 1908 [1290])	+100,35	1,36667	0,673	0,16	—	—	—
	+ 20,00	1,07273	0,534	0,13	—	—	—
	0,00	0,99970	0,512	0,12	—	—	—

Tabelle 154 (Fortsetzung).

	t^0 C	A	$B' \cdot 10^3$	$C' \cdot 10^6$	$D' \cdot 10^{-12}$	$E' \cdot 10^{-18}$	F'
	−103,57	0,62036	0,337	0,07	—	—	—
	−182,75	0,33066	0,176	0,04	—	—	—
	−216,56	0,20693	0,096	0,02	—	—	—
2. 1923 [1292]	−217,41	*)	0,09709	0,00861	+0,6809 **)	−0,9689 **)	0
3. 1925 [1296]	−203,23	0,25572	0,1003	—	—	—	—
	−252,54	0,075198	−0,0042	—	—	—	—
	−252,56	0,075162	−0,0090	—	—	—	—
	−252,58	0,075082	−0,0091	—	—	—	—
	−256,44	0,060960	−0,0245	—	—	—	—

*) $A = 0{,}99949\,(1 + 0{,}0036618\,t)$ gesetzt. **) Aus der reduzierten Zustandsgleichung von K.-Onnes berechnet (s. S. 397); die Koeffizienten B' und C' sind dagegen empirisch bestimmt.

In Tabelle 155 folgen die Ergebnisse der Untersuchungen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Tabelle 155.

Heliumisothermen nach den Messungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt.
p in Metern Hg-Säule, v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0° und 1 m Hg-Säule.

I. Ausgeglichene p v-Werte für runde Werte von p,
a) nach Holborn, Otto[1308]), b) nach Holborn, Otto[1301]).

p (m · Hg)	b −258°	b −252,8°	b −208°	b −183°	a −183°	a −150°	a −100°
0	$0,0555_8$	$0,0746_0$	$0,2384_7$	$0,3299_2$	$0,3299_2$	$0,4506_2$	$0,6335_2$
1	48_4	44_6	90_2	305_4	305_3	12_9	42_2
10	23_3	47_0	442_0	62_2	61_5	73_7	405_4
20	59_8	78_4	503_3	426_7	425_8	642_0	70_1
30	633_8	833_7	67_6	92_7	492_1	711_2	547_5
40	723_1	906_0	634_1	560_1	560_4	81_4	619_4
50	814_5	89_0	702_1	629_0	630_7	852_4	91_8
60	903_8	1075_8	70_5	99_4	703_0	924_4	764_9
70	996_2	159_9	838_7	771_2	—	97_2	838_5
80	1105_7	234_7	905_7	844_5	—	5070_0	912_6

p (m · Hg)	a −50°	a 0°	a +50	a +100°	a +200°	a +300°	a +400°
0	$0,8164_2$	$0,9993_1$	$1,1822_3$	$1,3651_8$	$1,7309_1$	$2,0966_5$	$2,4624_4$
1	71_2	$1,0000_0$	29_2	8_3	15_6	72_7	30_3
10	234_4	62_5	91_2	718_6	74_0	1028_1	83_9
20	304_9	132_1	960_1	85_4	439_0	89_7	743_8
30	75_7	201_6	2029_0	852_2	503_9	151_3	802_8
40	446_8	71_2	97_8	919_0	68_8	212_9	62_2
50	518_3	340_7	166_7	85_8	633_8	74_5	921_7
60	90_1	410_3	235_6	4052_6	98_7	336_1	81_1
70	662_2	79_9	304_5	119_4	763_6	97_7	5040_6
80	734_6	549_4	73_4	86_2	828_6	459_3	100_0

II. Ausgeglichene pv-Werte für runde Werte von $\frac{1}{v}$, nach Holborn, Otto[1298, 1299]).

$\frac{1}{v}$	0°	+ 50°	+ 100°	+ 200°	+ 300°	+ 400°
0	$0{,}9993_0$	$1{,}1822_3$	$1{,}3651_5$	$1{,}7309_1$	$2{,}0966_5$	$2{,}4624_4$
1	$1{,}0000_0$	30_3	60_7	20_3	75_5	39_2
10	63_2	904_3	744_8	422_2	1096_7	772_6
20	134_5	87_2	839_0	536_8	228_2	921_6
30	206_1	2071_8	934_3	652_9	361_1	5071_1
40	78_2	157_3	4031_1	770_6	495_1	—
50	353_0	244_0	128_7	889_9	—	—
60	428_3	332_3	230_2	—	—	—
70	504_1	—	—	—	—	—

Tabelle 156 enthält die Koeffizienten der von Holborn und Otto zur analytischen Darstellung der Isothermen verwendeten empirischen Näherungsgleichungen:

Tabelle 156.

Analytische Darstellung der Heliumisothermen nach Holborn und Otto[1301, 1308]).
[p in Metern Hg-Säule, v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0° und 1 m Hg.]

I. $pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + Ep^4$ [Gl. (4a), S. 388].

t° C	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$	$E \cdot 10^9$
− 258	0,05558	− 0,79740	+54,370	− 0,7513	+3,796
− 252,8	0,07460	− 0,16424	+18,529	− 0,1105	0
− 208	0,23847	+0,55080	+ 2,384	− 0,0141	0
− 183 (b)	0,32992	+0,62286	+ 0,735	0	0
− 183 (a)	0,32992	+0,613	+ 1,000	0	0
− 150	0,45062	+0,670	+ 0,449	0	0
− 100	0,63352	+0,699	+ 0,285	0	0
− 50	0,81642	+0,700	+ 0,163	0	0
0	0,99930	+0,69543	0	0	0
+ 50	1,18223	+0,68887	0	0	0
+100	1,36518	+0,66804	0	0	0
+200	1,73091	+0,64993	0	0	0
+300	2,09665	+0,61600	0	0	0
+400	2,46244	+0,59451	0	0	0

II. $pv = A\left(1 + \frac{B''}{v} + \frac{C''}{v^2}\right)$ [Gl. (4 c), S. 388] nach Holborn, Otto[1298, 1299]).

A-Werte s. Tabelle 156, I.

	0°	+ 50°	+100°	+200°	+ 300°	+ 400°
$B'' \cdot 10^3$ =	0,69565	0,68797	0,67453	0,64894	0,61797	0,60117
$C'' \cdot 10^6$ =	0,50594	0,51689	0,53306	0,44050	0,30733	0,11711

Aus Tabelle 156 ist ersichtlich, daß die Heliumisothermen $pv = f_1(p)$ oberhalb 0° im ganzen untersuchten Gebiet als gerade Linien dargestellt werden konnten; unterhalb 0° wird bis zu −183° das quadratische Glied Cp^2 herangezogen, bei noch tieferen Temperaturen die Glieder Dp^3 und Ep^4.

Über den aus Tabelle 154 und 156 sich ergebenden Verlauf und die Größe der Kompressibilität $K = \frac{d(pv)}{dp}$ siehe unten S. 389 ff.

In Tabelle 157 werden noch die Ergebnisse von Bridgman[1305]) zusammengestellt, die sich auf sehr hohe Drucke beziehen.

Unmittelbar gemessen wurde die Änderung des spez. Volumens, die durch Druckerhöhung, von 3000 kg/qcm ausgehend, erreicht wurde. (Δv gemessen in ccm pro Mol). Die Absolutwerte von v konnten nicht gemessen werden; Bridgman berechnete das spez. Volumen für den Ausgangszustand (p = 3000) mit Hilfe einer Zustandsgleichung von Keyes, die nach seinen Angaben alle früheren Helium-Isothermen bei kleineren Drucken gut wiedergibt (s. S. 399).

Tabelle 157.

Abnahme des He-Volumens bei Druckerhöhung, ausgehend von 3000 kg/qcm, bei 65° C. p in kg/qcm, v in ccm pro Mol.

p =	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000
Δv =	0,00	3,08	4,92	6,16	7,08	7,80	8,40
v =	22,16	19,08	17,24	16,00	15,08	14,36	13,76

p =	10000	11000	12000	13000	14000	15000
Δv =	8,89	9,32	9,64	9,92	10,20	10,40
v =	13,27	12,84	12,52	12,24	11,96	11,76

Helium zeigt auch bei diesen Drucken von allen Gasen die relativ geringsten Abweichungen vom Boyleschen Gesetz (das kleinste v), dann folgen H_2 und N_2.

Die absolute Kompressibilität ist bei diesen Drucken von der Größenordnung derjenigen von Flüssigkeiten. Heliumgas hat bei 15 000 kg/qcm Druck die Dichte 0,340, ist also fast dreimal dichter als flüssiges Helium unter Atmosphärendruck. Flüssiges Helium muß also außerordentlich leicht zusammendrückbar sein; denn damit es bei 15 000 kg/qcm dichter als das entsprechend komprimierte Heliumgas wird, muß es auf 0,4 seines Volumens bei 1 Atm. zusammengedrückt werden (S. 403).

3. **Neonisothermen.** Tabelle 158 (S. 381) gibt die Ergebnisse der Leydener Messungen wieder.

Tabelle 161 (S. 383) enthält die Koeffizienten der von den Verfassern gewählten analytischen Darstellung der Isothermen durch Gleichung (4 b'), S. 388.

Die „empirischen" Koeffizienten wurden für jede Isotherme einzeln nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, soweit der Meßbereich dafür ausreichte. Wo sie fehlen, müssen die „theoretischen" zu Hilfe genommen werden; über deren Ursprung vgl. S. 397.

Die Tabellen 159 I und II bringen die Zusammenstellung der Ergebnisse von Holborn und Otto. Es ist zu bemerken, daß die Versuche zuerst[1299]) an einem He-Ne-Gemisch ausgeführt wurden, und daß erst später[1308, 1301]) reines Neon zur Verwendung kam. Die Zahlen der Tabelle 159 II sind noch aus den Isothermen des Ne-He-Gemisches rechnerisch ermittelt.

Tabelle 158.

Neonisothermen nach Messungen von Kamerlingh-Onnes, Crommelin, Martinez[1306, 1307]) in Leyden.

p in int. Atm.; v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0° und 1 Atm. 0° C = 273,09° abs.

– 217,52°	
p	p v
21,349	0,1730
22,997	1707
24,686	1683
26,848	1652
30,042	1607
32,725	1564
49,930	13927
53,528	13530
59,618	13006
64,975	12694
71,649	12583
79,417	12561

– 213,08°	
p	p v
23,068	0,1925
24,810	1911
26,673	1893
29,365	1862
32,441	1829
37,418	1777
53,896	16108
66,271	15645
72,858	15218
79,698	14908

– 208,10°	
p	p v
24,071	0,2151
28,844	2114
31,948	2088
37,856	2041
41,798	2010
58,472	18965
64,451	18670
69,692	18443
74,532	18215
79,228	18043

– 200,08°	
p	p v
26,214	0,2494
28,402	2483
31,417	2469
34,268	2451
34,285	2451
39,843	2425
39,891	2423
46,517	2394
46,529	2392
47,951	2388
61,657	23375
67,456	23172
73,850	23017
79,923	22928

– 182,60°	
p	p v
32,067	0,3210
32,988	3208
36,438	3205
36,880	3205
41,371	3196
42,533	3194
49,943	3189
50,514	3186
63,320	3179

– 141,22°	
p	p v
33,840	0,4846
37,707	4852
38,581	4853
43,319	4869
49,881	4875
51,916	4878
66,471	4927
78,588	4970

– 103,01°	
p	p v
35,558	0,6304
36,697	6302
40,610	6324
42,107	6329
55,136	6369
58,583	6384
78,110	6481

0,00°	
p	p v
22,064	1,0089
23,555	103
25,867	121
28,468	135
30,760	147
39,753	168
44,892	196
59,777	265
66,104	307
74,059	359
79,108	392
84,662	408

+ 20,00°	
p	p v
22,804	1,0835
25,015	852
26,575	863
29,090	872
32,572	897
34,887	902
35,423	917
37,812	928
39,168	928
44,762	955
54,149	1033
59,717	1026
65,021	1059
77,360	1131
82,545	1160
88,239	1186
93,298	1220

Tabelle 159.

Neonisothermen der Phys.-Techn. Reichsanstalt.

p in Metern Hg-Säule, v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0° und 1 m Hg-Säule. 0° C = 273,20° abs.

I. Ausgeglichene p v-Werte für runde Werte von p nach Holborn, Otto[1308, 1301]).

p	– 207,9°	– 182,5°	– 150°	– 100°	– 50°	0°	+ 100°	+ 200°	+ 300°	+ 400°
0	$0,2388_5$	$0,3317_7$	$0,4506_6$	$0,6335_6$	$0,8164_7$	$0,9993_7$	$1,3651_8$	$1,7309_9$	$2,0968_0$	$2,4626_1$
1	76_2	13_9	6_7	9_4	70_1	$1,0000_0$	8_8	17_6	76_1	34_2
10	67_2	273_6	9_5	74_3	218_8	56_8	722_1	86_8	1048_8	706_7
20	150_9	37_3	17_2	414_8	74_1	120_8	93_9	464_4	129_6	87_3
30	042_5	08_7	29_6	56_0	330_7	85_8	867_2	542_6	210_4	867_9
40	1947_5	187_9	46_7	500_8	88_5	251_8	942_0	621_5	91_2	948_5
50	873_3	74_9	68_5	46_3	447_5	318_8	4018_2	701_1	372_0	5029_1
60	29_7	69_7	95_1	93_6	507_7	86_8	95_9	781_3	452_8	109_7
70	8_4	—	626_3	642_6	69_1	455_7	175_0	862_1	533_6	90_3
80	—	—	62_3	93_3	631_8	525_6	255_6	943_6	614_4	270_9

II. Ausgeglichene p v-Werte für runde Werte von $\frac{1}{v}$ nach Holborn, Otto [1299]).

$\frac{1}{v}$	0^0	$+100^0$	$+200^0$	$+300^0$	$+400^0$
0	$0{,}9993_0$	$1{,}3650_9$	$1{,}7309_4$	$2{,}0967_1$	$2{,}4025_1$
1	$1{,}0000_0$	61_4	23_3	84_6	44_8
10	63_4	756_4	449_3	1142_8	823_6
20	134_5	863_7	591_4	321_3	5025_3
30	206_7	972_6	735_8	502_4	229_9
40	80_0	4083_4	882_4	686_3	–
50	354_4	195_9	8031_3	–	–
60	429_8	310_0	–	–	–
70	506_3	–	–	–	–
80	83_9	–	–	–	–

In den Tabellen 160 I und II werden die Koeffizienten der empirischen Näherungsformeln (4a) bzw. (4c) zusammengestellt, durch die Holborn und Otto die Zahlen der Tabelle 159 I und II wiederzugeben suchen.

Tabelle 160.

Analytische Darstellung der Neonisothermen der Phys.-Techn. Reichsanstalt.
p in Metern Hg-Säule, v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0^0 und 1 m Hg-Säule.

I. $p v = A + B p + C p^2$ [Gl. (4a), S. 388].
Nach Holborn, Otto [1308, 1301]).

t^0 C	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$
+400	2,46261	0,806	0
+300	2,09680	0,808	0
+200	1,73099	0,766	0,327
+100	1,36518	0,696	0,735
0	0,99937	0,625	0,490
− 50	0,81647	0,535	0,611
− 100	0,63356	0,3786	0,857
− 150	0,45066	0,0058	2,361
− 182,5	0,33177	− 0,480	3,889
− 207,9	0,23885	− 1,2306	1,7693

II. $p v = A\left(1 + \frac{B''}{v} + \frac{C''}{v^2}\right)$ [Gl. (4c), S. 388].
Nach Holborn, Otto [1299]).

t^0 C	$B'' \cdot 10^3$	$C'' \cdot 10^6$
0	0,69563	0,59328
+100	0,76686	0,63083
+200	0,80159	0,65000
+300	0,83162	0,64645
+400	0,79972	0,63178

Tabelle 161.

Analytische Darstellung der Leydener Neonisothermen

$$p\,v = A + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2} + \frac{D'}{v^4} + \frac{E'}{v^6}\ \text{[Gl. (4 b'), S. 388].}$$

t^0 C	A	$B' \cdot 10^3$	$C' \cdot 10^6$		$D' \cdot 10^{12}$		$E' \cdot 10^{18}$		$F' \cdot 10^{27}$
		empir.	empir.	theor.	empir.	theor.	empir.	theor.	theor.
+ 20,00	+1,0731	+0,51578	+0,82778	+0,29747	–	–	–	–	–
0,00	+0,99986	+0,41334	+1,1538	+0,25440	–	–	–	–	–
−103,01	+0,62271	+0,009193	+1,1515	+0,072156	–	+0,37445	–	−0,1373	+40,29
−141,22	+0,48281	−0,025378	+0,71945	+0,039576	–	+0,28409	–	−0,003754	−12,51
−182,60	+0,33131	−0,13435	+0,33607	+0,058524	–	+0,12718	–	−0,002409	− 4,190
−200,08	+0,26731	−0,19667	+0,27847	+0,096581	−0,24096	+0,11124	–	−0,004293	− 5,666
−208,10	+0,23759	−0,22926	+0,25304	+0,12219	−0,16102	+0,081145	–	+0,04550	− 5,367
−213,08	+0,21971	−0,24625	+0,21123	+0,14073	−0,005848	+0,060843	–	+0,04599	− 4,836
−217,52	+0,20345	−0,29313	+0,36427	+0,15882	−0,46739	+0,041215	+0,57517	+0,04576	− 4,160

$$[A = A_0 (1 + \alpha t) = 0{,}99986\,(1 + 0{,}0036618\,t).]$$

Aus Tabelle 160 I folgt, daß nur die Neonisothermen $pv = f_1(p)$ von $+300^0$ und $+400^0$ im ganzen untersuchten Gebiet als Gerade dargestellt werden konnten.

Über den aus Tabelle 160 und 161 sich ergebenden Verlauf und die Größe der Kompressibilität des Neons s. S. 389 ff.

4. **Argonisothermen.** Tabelle 162 enthält die Meßergebnisse von Kamerlingh-Onnes und Crommelin[1309]) aus dem Jahre 1910.

Tabelle 162.

Argonisothermen nach Leydener Messungen.
p in int. Atm., v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0^0 und 1 Atm.
0^0 C = $273,09^0$ abs. – Nach K.-Onnes, Crommelin[1309]).

$-149,60^0$	
p	p v
11,150	0,38205
12,788	36910
$-139,62^0$	
11,986	0,42620
14,586	41003
$-130,38^0$	
12,773	0,46625
15,664	45108
22,861	40964
25,519	39185
28,878	37108
$-121,21^0$	
13,754	0,50333
17,225	48818
30,122	42153
34,070	39811
37,465	37343
45,282	30402
47,094	27693
49,685	21298
50,885	15247

$-120,24^0$	
p	p v
30,809	0,42421
33,776	40784
37,836	38124
41,668	35160
44,510	32654
47,705	28774
50,351	24375
52,253	18645
53,191	15693
$-119,20^0$	
13,776	0,51230
17,378	49700
30,303	42994
30,365	43021
34,052	40900
37,641	38872
37,923	38359
43,006	34414
47,272	30233
51,679	23207
53,044	19287
54,244	16101

$-116,32^0$	
p	p v
13,863	0,52353
17,697	50650
30,681	44705
37,250	41131
41,943	38063
46,496	34779
50,259	31468
50,447	31189
54,922	26151
60,669	18313
$-115,86^0$	
31,323	0,44781
37,788	41385
41,908	38796
46,648	35469
50,324	32422
53,204	29568
57,493	24116
61,626	19287
$-113,80^0$	
31,001	0,46216
38,005	42759
42,682	40010
47,655	36894
51,752	33889
52,188	33583
55,763	30617
55,991	30295
58,898	27653

$-109,88^0$	
p	p v
14,443	0,55039
18,653	53589
31,515	48379
31,929	47993
39,166	44927
43,718	42544
49,515	39435
54,250	36577
54,859	35929
59,616	32966
$-102,51^0$	
14,864	0,58130
19,790	56420
32,394	52047
40,976	48780
45,088	47063
51,398	44354
56,882	41935
62,239	39388
$-87,05^0$	
16,178	0,64320
21,651	62816
33,296	59646
41,094	57519
51,533	54460
61,830	51594

$-57,72^0$	
p	p v
17,872	0,76023
25,288	74654
35,127	73004
46,209	71148
62,079	68488
$0,00^0$	
20,576	0,98560
26,070	98077
31,572	97740
36,743	97250
49,871	96201
62,230	95261
$+18,39^0$	
37,264	1,0526
45,586	471
62,489	405
$+20,39^0$	
21,783	1,0627
27,320	606
34,487	582
37,248	543
37,673	535
49,604	483
61,697	434
61,741	420

Es folgt in Tabelle 163 die analytische Darstellung der Zahlen der Tabelle 162 durch eine Näherungsformel.

Die „empirischen" Werte sind für jede Temperatur einzeln aus den Meßergebnissen berechnet worden; über die „theoretischen" s. S. 397.

Tabelle 163.

Analytische Darstellung der Argonisothermen nach Leydener Messungen.

$$p v = A + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2} - \frac{D'}{v^4} + \frac{E'}{v^6} - \frac{F'}{v^8} \text{ [Gl. (4b') S. 388]}$$

p in Atm., v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0° und 1 Atm.

Nach K.-Onnes, Crommelin[1309]).

t	A	$B' \cdot 10^3$		$C' \cdot 10^6$		$D' \cdot 10^{12}$		$E' \cdot 10^{18}$	$F' \cdot 10^{24}$
		empir.	theor.	empir.	theor.	empir.	theor.	theor.	theor.
+ 20,39	1,07545	− 0,60271	− 0,60178	+ 0,66360	+ 0,76768	−	+ 6,78079	+ 7,6045	− 4,35430
0,00	1,00074	− 0,73969	− 0,76763	+ 1,00487	+ 0,91203	−	+ 5,93894	+ 8,7321	− 4,98937
− 57,72	0,78922	− 1,30460	− 1,30257	+ 1,64016	+ 1,50907	−	+ 3,28679	+ 10,5255	− 5,02409
− 87,05	0,68174	− 1,63902	− 1,62411	+ 2,12711	+ 1,92013	−	+ 1,18908	+ 10,5566	− 3,93044
− 102,51	0,62511	− 1,81649	− 1,81201	+ 2,28125	+ 2,16108	−	+ 0,72267	+ 10,4013	− 3,10842
− 109,88	0,59810	− 1,92881	− 1,90692	+ 2,57060	+ 2,28115	−	+ 0,20350	+ 10,3251	− 2,69045
− 113,80	0,58372	− 1,97263	− 1,95896	+ 2,36239	+ 2,34653	+ 2,40001	− 0,09396	+ 10,2947	− 2,47655
− 115,86	0,57617	− 2,03892	− 1,98675	+ 2,74407	+ 2,38134	− 2,15810	− 0,25708	+ 10,2837	− 2,35600
− 116,62	0,57340	− 2,02273	− 1,99711	+ 2,56235	+ 2,39431	− 1,20499	− 0,31873	+ 10,2806	− 2,31432
− 119,20	0,56393	− 2,04406	− 2,03255	+ 2,31445	+ 2,43867	+ 0,65126	− 0,53362	+ 10,2759	− 2,17669
− 120,24	0,56012	− 2,05472	− 2,04701	+ 2,50248	+ 2,45677	+ 0,67211	− 0,62312	+ 10,2764	− 2,12239
− 121,21	0,55658	− 2,05084	− 2,06056	+ 2,37741	+ 2,47376	+ 0,13359	− 0,70808	+ 10,2783	− 2,07246
− 130,38	0,52296	−	− 2,19283	−	+ 2,64178	−	− 2,10863	+ 10,3966	− 1,66293
− 139,62	0,48909	−	− 2,33484	−	+ 2,83477	−	− 2,41358	+ 10,8045	− 1,42979
− 149,60	0,45252	−	− 2,50118	−	+ 3,10431	−	− 2,78849	+ 11,8440	− 1,53961

Tabelle 164.

Argonisothermen der Phys.-Techn. Reichsanstalt.
p in Metern Hg-Säule, v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0° und 1 m Hg-Säule.
0° C = 273,20° abs.

I. Ausgeglichene p v-Werte für runde Werte von p nach Holborn, Otto[1308]).

p (m Hg)	−100°	−50°	0°	+50°	+100°	+150°	+200°	+300°	+400°
0	$0,6347_8$	$0,8180_4$	$1,0013_0$	$1,1845_6$	$1,3678_2$	$1,5510_7$	$1,7343_3$	$2,1008_5$	$2,4673_6$
1	09_8	58_2	$1,0000_0$	39_3	5_7	1_4	6_1	15_1	82_6
10	5952_0	7959_7	$0,9887_3$	784_0	55_8	9_7	72_7	75_2	763_5
20	520_3	742_2	769_8	728_5	38_9	33_0	405_9	143_5	853_4
30	051_3	528_9	660_5	679_3	27_6	50_6	43_0	213_4	943_3
40	4542_6	321_7	559_5	636_3	1_8	72_5	84_0	85_0	5033_1
50	3991_0	123_0	466_6	599_5	1_6	98_7	528_8	358_1	123_0
60	392_2	6936_2	381_9	68_9	7_0	629_2	77_5	432_8	212_9
70	–	765_2	305_5	44_5	38_0	64_0	630_0	509_0	302_8
80	–	614_6	237_2	26_3	54_5	703_1	86_4	86_9	92_7

II. Ausgeglichene p v-Werte für runde Werte von $\frac{1}{v}$ nach Holborn, Otto[1209]).

1/v.	+300°	+400°
0	$2,1008_5$	$2,4673_6$
1	22_3	95_8
10	151_0	897_5
20	303_5	5125_4
30	466_0	357_3
40	638_5	–

Folgende Tabelle 165 bringt die analytische Wiedergabe der Tabelle 164 durch Formeln vom Typus (4a), S. 388. Man sieht, daß nur die Argonisotherme +400° im ganzen untersuchten Gebiet annähernd geradlinig verläuft.

Tabelle 165.

Analytische Darstellung der Argonisothermen der Phys.-Techn. Reichsanstalt.
p in Metern Hg-Säule, v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0° und 1 m Hg-Säule.

I. $p v = A + B p + C p^2 + E p^4$ [Gl. (4a), S. 388, mit D = 0].
Nach Holborn, Otto[1308]).

t° C	A	B · 10³	C · 10⁶	E · 10⁹
− 100	0,63478	− 3,78075	− 17,6813	− 0,3906
− 50	0,81804	− 2,22100	+ 1,3720	0,3008
0	1,00130	− 1,29786	+ 4,1020	0
+ 50	1,18456	− 0,64757	+ 3,1061	0
+ 100	1,36782	− 0,25229	+ 2,7837	0
+ 150	1,55107	+ 0,06843	+ 2,1510	0
+ 200	1,73433	+ 0,27443	+ 1,9306	0
+ 300	2,10085	+ 0,65929	+ 0,7959	0
+ 400	2,46736	+ 0,89886	0	0

II. $pv = A\left(1 + \frac{B''}{v} + \frac{C''}{v^2}\right)$ [Gl. (4 c), S. 388]. Nach Holborn, Otto[1299]).

t^0 C	$B'' \cdot 10^3$	$C'' \cdot 10^6$
+ 300	0,65450	2,37978
+ 400	0,89951	0,80178

In Tabelle 166 seien noch die Ergebnisse von Bridgman[1305]) für extrem hohe Drucke wiedergegeben. Gemessen wurde die Änderung des Molvolumens bei einer Druckerhöhung, ausgehend von 3000 kg/qcm. Die absolute Größe von v konnte nicht empirisch bestimmt werden, und in Ermangelung einer zuverlässigen Zustandsgleichung konnte das Ausgangsvolumen auch nicht berechnet werden (vgl. S. 380 beim He).

Tabelle 166.

Volumenabnahme des Argons bei Druckerhöhung, ausgehend von 3000 kg/qcm. p in kg/qcm, v in ccm pro Mol, bei 55° C.

p =	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000
Δ v =	− 3,31	0,00	1,96	3,39	4,47	5,34	6,06

p =	9000	10000	11000	12000	13000	14000	15000
Δ v =	6,67	7,18	7,58	8,00	8,34	8,66	8,94

5. **Isothermen des Kryptons und Xenons.** In Ermangelung neuerer Daten geben wir die Ergebnisse von Ramsay und Travers[60]) wieder, die keine hohe Genauigkeit beanspruchen können.

Tabelle 167.

Isothermen des Kryptons nach Ramsay und Travers[60]).
p in Metern Hg, v in ccm pro Mol.

p	pv	p	pv	p	pv
11,2 °C		11,2 °C		237,3 °C	
19,669	17166	32,991	16302	38,707	31924
20,405	17120	35,180	16157	41,664	31886
21,211	17092	37,682	15934	45,113	31783
22,065	17000	40,828	15895	49,488	31680
23,033	16965	43,993	15564	54,109	31583
24,046	16851	47,933	15280	60,229	31521
25,197	16841	52,792	14990	68,044	31473
26,438	16728	54,798	14633	79,108	31830
27,819	16629	66,420	14264		
29,359	16523	77,322	13924		
31,073	16416				

Tabelle 168.

Isothermen des Xenons nach Ramsay und Travers[60]).
p in Metern Hg, v in ccm pro Mol.

p	p v	p	p v	p	p v
11,2 °C		11,2 °C		237,3 °C	
19,492	15042	27,656	13552	40,681	30114
20,230	14913	29,199	13203	44,061	29965
21,040	14776	30,923	12894	48,042	29714
21,884	14609	32,863	12430	52,915	29656
22,851	14456	35,125	11917	58,927	29313
23,868	14217	37,537	11266	66,997	29223
25,018	14022	40,430	9420	77,935	29288
26,270	13805				

6. **Isothermen der Ra-Emanation.** Die Messungen genügen, um die Gültigkeit der Gasgesetze zu beweisen.

Tabelle 169.

Isothermen der Ra-Emanation. p in mm; v in ccm.

I. Ramsay und Soddy[530]).

p =	55,3	182,4	309,2	333,4	518,1	644,8	765,8
p v =	20,6	21,6	18,9	18,4	19,3	18,6	17,5

II. Cameron und Ramsay[567]).

p =	23,3	29,7	35,2	45,4	45,7	58,9	66,8	76,9	96,2	118,1	139,6
p v =	178,0	177,7	177,3	179,3	179,1	180,7	177,0	177,7	187,5	170,6	170,8

7. **Analytische Darstellung der Isothermen.** Für die meisten Isothermen wurden oben die Koeffizienten einer empirischen Darstellung durch eine Potenzreihe gegeben. Die Darstellungen waren entweder von der Form

$$(4a) \qquad p\,v = f_1(p) = A + B\,p + C\,p^2 + D\,p^3 + E\,p^4 + \cdots,$$

oder von der Form

$$(4b) \qquad p\,v = f_2\left(\frac{1}{v}\right) = A + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2} + \frac{D'}{v^3} + \cdots.$$

Kamerlingh-Onnes und seine Mitarbeiter wählen in (4b) von v^2 ab nur gerade Potenzen aus, und brechen die Reihe bei v^8 ab:

$$(4b') \qquad p\,v = A + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^3} + \frac{D'}{v^4} + \frac{E'}{v^6} + \frac{F'}{v^8}$$

(„Zustandsgleichung von Kamerlingh-Onnes"). Die Gleichung (4b) wird übrigens oft in der Form

$$(4c) \qquad p\,v = A\left(1 + \frac{B''}{v} + \frac{C''}{v^2} + \cdots\right)$$

gebraucht. ($B' = A\,B''$ usw.).

In allen obigen Tabellen (mit Ausnahme der Tabellen 154, 161 und 163) wurden sämtliche Koeffizienten A, B, C . . . für jede Temperatur einzeln aus der Isotherme (nach der Methode der kleinsten Quadrate) bestimmt. Über die von Kamerlingh-Onnes und Mitarbeitern mit Hilfe des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände berechneten Koeffizienten s. S. 397.

8. **Kompressibilität der Edelgase.** Unter „Kompressibilität" verstehen wir hier nach S. 375 die Neigung der „Isotherme" $pv = f_1(p)$, gegenüber der p-Achse (man könnte natürlich eine analoge Größe auch für die Isotherme $pv = f_2\left(\frac{1}{v}\right)$ einführen). Analytisch wird also die Kompressibilität gegeben durch den Ausdruck

$$K = \frac{d(pv)}{dp}. \tag{5}$$

Wenn die Isotherme durch eine der Gleichungen (4) ausgedrückt ist, so ergibt sich K durch Differentiation nach p:

$$K = B + 2Cp + 3Dp^3 + \cdots, \tag{5a}$$

$$K = \frac{1}{A}(B' + 2C'p + 3D'p^3 + \cdots) \quad \text{oder} \tag{5b}$$

$$K = B'' + 2C''p + 3D''p^3 + \cdots. \tag{5b'}$$

Die Gleichungen (5b) und (5b′) sind aus (4b) und (4b′) erhalten, indem dort in den Korrektionsgliedern v nach der idealen Gasgleichung $pv = RT$ durch p ersetzt worden ist, was natürlich nur angenähert richtig ist.

Wie aus (5) ersichtlich, ist die Kompressibilität nur dann eine Konstante, wenn $C = D = \ldots = 0$, d. h. wenn die Isotherme eine gerade Linie ist; im allgemeinen hängt sie aber vom Druck ab, und kann in verschiedenen Teilen einer und derselben Isotherme sogar ein verschiedenes Vorzeichen besitzen.

Kompressibilität K^0 bei unendlicher Verdünnung*). Dieses ist der Grenzwert von K bei $p = 0$. Wie aus (5a)–(5b′) ersichtlich, ist einfach

$$K^0 = B = \frac{B'}{A} = B''. \tag{6}$$

Folgende Tabelle 170 enthält die Werte von K^0 nach den Messungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt. Alle Werte sind dabei auf die Atmosphäre als Druckeinheit und das spez. Volumen bei 0^0 und 1 Atm. als Einheit des spez. Volumens umgerechnet worden; zu diesem Zweck mußten die von Holborn und Otto (Tabelle 156, 160, 165) angegebenen Koeffizienten B mit $\frac{760}{1000}$ multipliziert werden.

Für Kr und X können aus den Isothermen von Ramsay und Travers folgende ungefähren Werte von K^0 bei 0^0 extrapoliert werden (vgl. Tabelle 171):

$$\textbf{Kr}: K_0^0 = 2{,}9 \cdot 10^{-3} \qquad \textbf{X}: K_0^0 = 8{,}0 \cdot 10^{-3}.$$

Für die Emanation kann man aus der Zustandsgleichung und den kritischen Daten ableiten (vgl. ebenfalls Tabelle 171):

$$\textbf{RaEm}: K_0^0 = 18 \cdot 10^{-3}.$$

---

*) Der obere Index von K bezieht sich auf den Druck, der untere auf die Temperatur.

Tabelle 170.

Kompressibilität der Edelgase bei unendlicher Verdünnung.
p in Atm., v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0° und 1 Atm.
Nach den Messungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt.

t° C	$K^0 \cdot 10^5$			t° C	$K^0 \cdot 10^5$		
	He	Ne	Ar		He	Ne	Ar
+400	+45,2	+61,3	+68,3	− 50	53,2	40,7	−168,7
+300	46,8	61,4	50,1	−100	53,1	28,8	−287,3
+200	49,2	58,2	21,0	−150	50,9	0,5	–
+150	–	–	5,2	−183	46,6	−36,5	–
+100	50,8	52,9	−19,2	−208	41,9	−93,6	–
+ 50	52,4	–	−49,2	−253	−12,4	–	–
0	52,8	47,5	−98,8	−258	−60,6	–	–

In Fig. 45 sind die K^0-Werte von Holborn und Otto nochmals graphisch dargestellt. Sie sind durch schwarze Punkte angedeutet, zum Vergleich

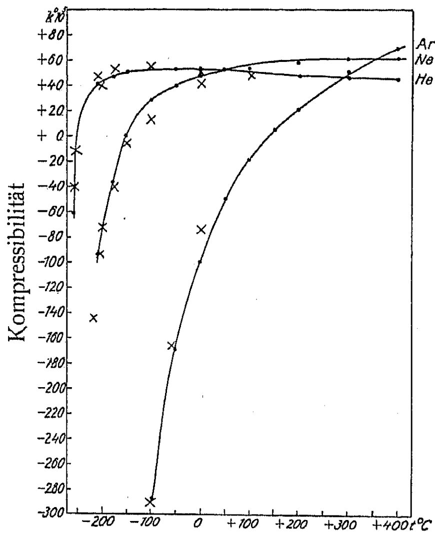


Fig. 45. Kompressibilität von He, Ne und Ar bei unendlicher Verdünnung (Tabelle 170).

sind die aus den Tabellen 154, 161 und 163 berechneten Kompressibilitäten nach den Leydener Messungen als Kreuze aufgetragen $\left(K^0 = \frac{B'}{A}\right)$. Außer diesen aus Isothermen gewonnenen Werten wurde in Leyden noch eine Reihe von $K^0 = B''$-Werten für Ne und Ar von Cath und K.-Onnes[1316]) aus den Messungen des Spannungskoeffizienten und dem Vergleich der thermometrischen Skalen dieser Gase mit derjenigen des Wasserstoffes berechnet.

Aus Fig. 45 ergeben sich die Boyle-Punkte der drei Edelgase, d. h. die Temperaturen, wo $K^0 = 0$ wird, zu

$$t_B = +137^0 \text{ (Ar)} \quad -152^0 \text{ (Ne)} \quad -250^0 \text{ (He)}$$

(Holborn und Otto[1301])); van Agt und K.-Onnes[1296]) geben für Helium übereinstimmend $t_B = -251^0$ C an.

Über die Abhängigkeit der Größe K^0 von der Temperatur s. unten S. 396.

Gewisse quantentheoretische Ableitungen ließen erwarten, daß die Gl. (4b) noch ein Glied mit $v^{-2/3}$ enthalten sollte; durch dieses Glied wäre eine Krümmung der Isothermen bei tiefen Temperaturen und geringen Drucken bedingt; sonst müßten sich nach den Gleichungen (4) die Isothermen bei genügend kleinem p (bzw. großem v) immer mehr dem geradlinigen Verlauf nähern. Nach einer solchen Krümmung, die für die Extrapolation von $(pv)_0$ und K^0 von großer Bedeutung sein müßte, hat zuerst Sackur[1304]) bei Helium und Wasserstoff gesucht. Er glaubte auch, sie nachgewiesen zu haben. Martinez und K.-Onnes[1292]) konnten aber dieses Ergebnis an derselben Isotherme —253° C nicht bestätigen; innerhalb der Meßgenauigkeit blieb die Isotherme bis zu den kleinsten Drucken geradlinig.

Es ist noch zu erwähnen, daß neuerdings Heuse[1317]) die 0°-Isothermen von He und Ne bei Drucken von 0,4—1,4 m Hg-Säule untersuchte und in diesem Gebiet keine konstante Kompressibilität fand; vielmehr berechneten sich aus den paarweise genommenen Meßpunkten folgende Kompressibilitäten (p in Metern Hg-Säule!):

p in m Hg	1,46 – 0,8	0,96 – 0,53	0,75 – 0,41	0,72 – 0,35
K^0 für He	$61 \cdot 10^{-5}$	$56 \cdot 10^{-5}$	$34 \cdot 10^{-5}$	$33 \cdot 10^{-5}$

p in m Hg	1,48 – 0,81	0,71 – 0,39	0,40 – 0,38
K^0 für Ne	$59 \cdot 10^{-5}$	$33 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$

Wenn diese Ergebnisse nicht in irgendwelchen Meßfehlern begründet sein sollten, so wäre die Extrapolation von K^0 aus den Messungen bei höheren Drucken ganz unzulässig.

Mittlere Kompressibilität bei 0° zwischen $p = 0$ und $p = 1$ Atm. Diese Größe ist nach S. 341 zur Berechnung der „Grenzdichte" aus der Normalgasdichte bei der Molekulargewichtsbestimmung erforderlich. Wir bezeichnen sie mit K_0^{0-1}. Wenn die Isotherme zwischen 0 und 1 Atm. als Gerade betrachtet werden kann, so ist einfach $K_0^{0-1} = K_0^0$. Es können also die oben für K_0^0 berechneten Zahlen verwendet werden. Als Einheiten wurden S. 341 benutzt: Atmosphären für p und der Grenzwert des Produkts pv bei $p = 0$ $[(pv)_0]$ für pv. Die Druckeinheiten fallen also mit den in Tabelle 170 benutzten zusammen; die Einheit von pv ist in Tabelle 170 der pv-Wert bei 1 Atm. und 0°; der Unterschied dieser Einheit von $(pv)_0$ ist aber so gering, daß eine Umrechnung überflüssig wird.

Außer durch Extrapolation aus den Isothermenmessungen im Gebiet von 10—100 Atm., wurde die Größe K_0^{0-1} vielfach durch direkte Messungen der 0°-Isotherme in der Gegend von 1 Atm. ermittelt; man findet diese Arbeiten in Tabelle 152, Teil IV.

Für die Fälle, wo keine direkten Isothermenmessungen vorliegen, wurden verschiedene Formeln vorgeschlagen, die eine Berechnung von K_0^{0-1} etwa aus den kritischen Daten erlauben sollten. So folgt z. B. aus der ein-

fachen v. d. Waalsschen Gleichung, indem man in den Korrektionsgliedern $pv = RT$ setzt:

$$(7) \qquad pv = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p - \frac{ab}{(RT)^2} \cdot p^2$$

und

$$(8) \qquad K^0 = \left[\frac{d(pv)}{dp}\right]_{p=0} = b - \frac{a}{RT}.$$

Für 0° wird in den oben gewählten Einheiten einfach

$$(8a) \qquad K_0^0 = b - a,$$

wo die beiden Konstanten a und b sich in bekannter Weise aus den kritischen Daten berechnen lassen.

Da die v. d. Waalssche Gleichung nur sehr angenähert gilt, hat besonders Guye[1197]) statt (8a) verbesserte Formeln vorgeschlagen. Für die Gase, deren kritische Temperatur unter 0° liegt, sollte

$$(9a) \qquad K_0^{0-1} \doteq b_k - a_k + 0{,}0000623\,\frac{T_k}{R}$$

gelten (a_k und b_k die aus den krit. Daten berechneten v. d. Waalsschen Konstanten, R = Gaskonstante). Für die bei 0° verflüssigbaren Gase gab Guye die Formel

$$(9b) \qquad K_0^{0-1} = b_k\left(2 - \frac{T}{T_k}\right)\left(1 - 0{,}003223 \cdot \frac{p_k}{p}\right) - a_k\left(\frac{T_k}{T}\right)^2$$

an, wo T_k und p_k kritische Temperatur und kritischen Druck bedeuten.

v. Laar[1200]) leitete eine andere Gleichung ab:

$$(9c) \qquad K = \omega\, e^{\alpha}(b_k - a_k).$$

Die Konstanten ω und α dienen zur Reduktion der für $t = t_k$ und $v = v_k$ gültigen Werte b_k und a_k auf andere Temperaturen und Dichten. Wenn die Werte von K^0 für mindestens zwei Temperaturen bekannt sind, kann man aus (9c) die Konstanten ω und α bestimmen, und daraufhin den Wert von K^0 für jede andere Temperatur und Dichte, also z. B. auch K_0^0, berechnen.

Folgende Tabelle 171 ermöglicht den Vergleich der auf verschiedene Weisen berechneten Werte von K_0^{0-1} bei den Edelgasen.

Kompressibilität bei höheren Drucken. Diese ergibt sich aus den Tabellen 153—168 für das Gebiet 1—100 Atm. ungefähr folgendermaßen:

Helium. Positiv im ganzen Gebiet oberhalb —250° (Boyle-Punkt). Bei —258° negativ von 0 bis 10 m Hg, dann wieder positiv.

Neon. Positiv bei allen Drucken oberhalb —152° (Boyle-Punkt). Bei —183° und tiefer negativ bei allen Drucken bis 80 m Hg.

Argon. Positiv bei allen Drucken oberhalb +137° (Boyle-Punkt). Bei +100° negativ von 0 bis 50 m Hg, dann wieder positiv. Bei +50° und allen tieferen Temperaturen negativ im ganzen untersuchten Druckgebiet (bis 80 m Hg).

Krypton und Xenon. Bei 237° C positiv oberhalb etwa 66 m Hg; bei 11,2° C negativ im ganzen untersuchten Druckgebiet (bis 77 bzw. 40 m Hg).

Tabelle 171.

Mittlere Kompressibilität der Edelgase zwischen p = 0 und p = 1 Atm. bei 0° $[K_0^{0-1}]$.
p in Atm., pv in Vielfachen von (pv) bei 0° und p = 1 Atm.

	Aus Isothermen bei kleinen Drucken	Aus Isothermen bei höheren Drucken			Aus den kritischen Daten			Mittelwerte
		Isothermen von Ramsay, Travers[1])	Isothermen von Leyden	Isothermen der P. T. R.	ber. durch Ramsay Rudorf[B]), S. 84 Gl. (9a)	ber. durch Ramsay Rudorf[B]), S. 84 Gl. (9b)	ber. durch v. Laar[1200]) Gl. (9c)	
He	+ 0,0006 (J, S)	–	+ 0,000512[2])	+ 0,000528[2])	+ 0,001009	–	+ 0,000496[4])	+ 0,0005
	0 (B)	–	+ 0,000499[3])	–	–	–	–	
	+ 0,000338 (H, H)[6])	–	+ 0,000541[7])	–	–	–	–	
	0 (B, S)	–	–	–	–	–	–	
Ne	+ 0,00105 (B)	–	+ 0,000413[2])	+ 0,000475[2])	+ 0,00038	–	+ 0,0004[4])	+ 0,0004
	+ 0,0004 (L)	–	–	–	–	–	–	
	+ 0,00017 (H)[6])	–	–	–	–	–	–	
Ar	– 0,00082 (R)	– 0,0010[5])	– 0,000740[2])	– 0,000988[2])	– 0,000817	– 0,000866	– 0,000968[4])	– 0,001
	– 0,0010 (L)	–	–	–	–	–	–	
Kr	–	– 0,00288[5])	–	–	– 0,00227	– 0,00210	– 0,00256	– 0,0025
X	–	– 0,00798[5])	–	–	–	– 0,00592	– 0,00737	– 0,007
RaEm	–	–	–	–	–	– 0,01857	– 0,01775	– 0,018

J, S = Jaquerod, Scheuer[1302]); B = Burt[1303]); H, H = Henning, Heuse[1315]); B, S = Baxter, Starkweather[1190a]); L = Leduc[1192, 1193a]); R = Rayleigh[1310]); H = Heuse[1317]).

[1]) Ber. von Watson[1198]). [2]) Den Tabellen 154, 161, 163; 156, 160, 165 entnommen. [3]) Von K.-Onnes aus der 20°-Isotherme berechnet, da diese dem theoret. Verlauf besser entsprach als die 0°-Isotherme. [4]) Aus verschiedenen Leydener Isothermen extrapoliert. [5]) Aus der 11°-Isotherme extrapoliert. [6]) Aus den Messungen des Spannungskoeffizienten berechnet; die Nichtübereinstimmung dieser Zahlen mit denjenigen der Spalte 5 veranlaßte Heuse[1317]) zur Ausmessung der 0°-Isotherme bei He, Ne und anderen Gasen bei Drucken von 0,3 – 1,4 m Hg in derselben Apparatur, die zur Bestimmung des Spannungskoeffizienten diente. Er fand nach S. 391 eine schnelle Veränderung (Abnahme) von K in diesem Druckgebiet. Wenn dieses Ergebnis richtig sein sollte, so hätte die Extrapolation von K^0 und die auf der Gleichsetzung $K_0^{0-1} = K_0^0$ beruhende Bestimmung von K_0^{0-1} ihre Rechtfertigung verloren. [7]) Boks und K.-Onnes[1294]).

Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient.

Ausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{dv}{dT} \cdot \frac{1}{v_0}$ und Spannungskoeffizient $\beta = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{1}{p_0}$ können entweder durch besondere Messungen ermittelt oder aus den im vorigen Abschnitt zusammengestellten Isothermenmessungen berechnet werden. Für ein ideales Gas gilt

(10) $\begin{cases} \alpha = \beta = 0{,}0036617 \text{ (nach älteren Messungen)} \\ \text{bzw. } \alpha = \beta = 0{,}0036604 \text{ (nach Henning und Heuse, 1922).} \end{cases}$

Für ein reales Gas gilt (10) nur für unendliche Verdünnung (α_∞ bzw. β_∞) Sonst sind die Koeffizienten α und β Funktionen der Temperatur und des Drucks (bzw. des spez. Volumens).

1. **Direkte Versuche** beziehen sich fast ausschließlich auf den mittleren Koeffizienten zwischen 0 und 100° C.

Tabelle 172.

Direkte Bestimmungen des Ausdehnungs- und des Spannungskoeffizienten der Edelgase.

Beobachter	Jahr	Temperaturbereich	Anfangsdruck in Metern Hg	Helium $\alpha \cdot 10^5$	Helium $\beta \cdot 10^5$	Neon $\beta \cdot 10^5$	Argon $\beta \cdot 10^5$
Kuenen und Randall[1311])	1895	0–100°	0.567	–	365	–	–
			0,517	–	–	–	366,8
Travers und Jaquerod[1312])	1902	0–100°	0,690	–	366,241	–	–
			0,671	–	366,270	–	–
			0,523	–	366,313	–	–
			0,523	–	366,255	–	–
Leduc[1314a])	1917	5–30°	0,747	–	–	366,4	–
		12–30°	–	–	–	–	366,9
Henning und Heuse[1315])	1922	0–100°	1,116	365,81	366,00	–	–
			1,103	365,82	366,01	–	–
			0,760	365,91	365,95	–	–
			0,521	366,03	365,99	–	–
			0,504	365,89	365,95	–	–
Cath, K.-Onnes[1316])	1923	0–100°	1,000	–	366,13	366,20	367,12
							Ne $\alpha \cdot 10^5$
Heuse[1317])	1926	0–100°	1,009	–	–	366,11	366,02
			0,668	–	–	366,09	366,03

Nach Henning und Heuse[1315]) und Heuse[1317]) lassen sich die Mittelwerte von α und β zwischen 0° und 100° C durch die Gleichungen:

$$\text{He} \begin{cases} \alpha = 0{,}0036604 - 1{,}9 \cdot 10^{-6}\, p_0 \\ \beta = 0{,}0036604 - 4 \cdot 10^{-7}\, p_0 \end{cases}$$

$$\text{Ne} \begin{cases} \alpha = 0{,}0036604 - 2 \cdot 10^{-7}\, p_0 \\ \beta = 0{,}0036604 + 7 \cdot 10^{-7}\, p_0 \end{cases}$$

(p_0 = Anfangsdruck) ausdrücken. Bei unendlicher Verdünnung müßte also nach diesen Untersuchungen $\alpha_0 = \beta_0 = \frac{1}{T_0} = 0{,}0036604$ gelten, also $T_0 = 273{,}20°$ abs., statt des bis zuletzt allgemein angenommenen Wertes

$\alpha_0 = \beta_0 = 0{,}0036617$, $T_0 = 273{,}09^0$ abs. Dieser neue Wert des Ausdehnungskoeffizienten eines idealen Gases scheint durch die Berechnungen von Holborn und Otto aus den Isothermen (Tabelle 173) gestützt zu werden.

2. **Berechnung von α und β aus den Isothermen.** Kamerlingh-Onnes[1313]) berechnete den Spannungskoeffizienten zwischen 0^0 und 100^0 beim Helium aus seinen ersten Isothermenmessungen. Er fand mit $B_{100} = 0{,}673 \cdot 10^{-3}$ und $B_0 = 0{,}499 \cdot 10^{-3}$ (s. Tabelle 154 und Korrektur von B_0 in Tabelle 171)

$$\text{für Helium } \beta_{0-100^0} = 0{,}0036613 \quad (p_0 = 1 \text{ m Hg-Säule}).$$

Auch Amagat[1314]) berechnete den Spannungskoeffizienten des Heliums aus den ersten Leydener Isothermenmessungen.

Folgende Tabelle 173 gibt die von Holborn und Otto[1298, 1299, 1300]) aus ihren Isothermen berechneten Werte von α und β. Die neuesten Isothermenmessungen[1301, 1308]) sind noch nicht mit verwendet; so beruhen die Werte beim Neon noch auf Messungen an He/Ne-Gemischen.

Tabelle 173.

Mittlerer Ausdehnungskoeffizient der Edelgase, $\alpha \cdot 10^5$, abgeleitet aus den Isothermenmessungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt. – Nach Holborn und Otto[1298, 1299, 1300]).

	Druck in Metern \ t =	−183 bis 0^0	−150 bis 0^0	−100 bis 0^0	−50 bis 0^0	0 bis $+50^0$ *)	0 bis $+100^0$	0 bis $+200^0$	0 bis $+300^0$	0 bis $+400^0$
He	0	$366,0_4$	$366,0_4$	$366,0_4$	$366,0_4$	$366,0_5$	$366,0_5$	$366,0_5$	$366,0_3$	$366,0_4$
	1	$365,8_3$	$365,8_6$	$365,7_8$	$365,7_6$	$365,7_9$	$365,7_9$	$365,7_8$	$365,7_6$	$365,7_6$
	10	$363,9_0$	$363,6_4$	$363,4_4$	$363,3_7$	$363,4_8$	$363,4_2$	$363,2_9$	$363,2_4$	$363,2_6$
	20	$361,6_8$	$361,2_3$	$360,8_3$	$360,6_8$	$360,9_2$	$360,8_0$	$360,5_7$	$360,4_9$	$360,5_2$
	30	$359,3_9$	$358,8_0$	$358,2_0$	$357,9_8$	$358,3_5$	$358,1_7$	$357,8_9$	$357,7_7$	$357,8_0$
	40	$357,0_3$	$356,3_2$	$355,5_4$	$355,2_6$	$355,7_9$	$355,5_6$	$355,2_5$	$355,0_9$	$355,1_4$
	50	$354,5_9$	$353,8_4$	$352,8_7$	$352,4_9$	$353,2_2$	$352,9_2$	$352,6_4$	$352,4_5$	$352,5_1$
	60	$352,0_7$	$351,3_1$	$350,1_7$	$349,6_9$	$350,6_5$	$350,3_0$	$350,0_6$	$349,8_4$	$349,9_1$
	70	–	$348,7_8$	$347,4_7$	$346,8_9$	$348,0_0$	$347,6_7$	$347,5_2$	$347,2_6$	$347,3_5$
	80	–	$346,2_2$	$344,7_4$	$344,0_6$	$345,5_2$	$345,0_5$	$345,0_0$	$344,7_2$	$344,8_2$

	Druck in Metern \ t =	$0-100^0$	$0-200^0$	$0-300^0$	$0-400^0$		−100 bis 0^0	−50 bis 0^0	$0-300^0$	$0-400^0$
Ne	0	$366,0_4$	$366,0_5$	$366,0_4$	$366,0_4$	**Ar**	$366,0_4$	$366,0_4$	$366,0_4$	$366,0_4$
	1	$365,8_5$	$365,8_4$	$365,8_3$	$365,8_1$		$369,0_2$	$368,3_6$	$367,7_7$	$367,0_7$
	10	$364,1_6$	$364,0_2$	$363,9_4$	$363,7_5$		$398,0_2$	$389,9_1$	$377,1_8$	$376,1_4$
	20	$362,3_3$	$362,0_4$	$361,8_7$	$361,5_0$		$434,9_6$	$415,0_8$	$388,0_6$	$385,9_8$
	30	$360,5_5$	$360,0_7$	$359,8_3$	$359,2_8$		$477,1_2$	$441,3_2$	$398,6_2$	$395,4_0$
	40	$358,7_9$	$358,1_3$	$357,8_2$	$357,0_8$		$524,8_1$	$468,1_8$	$408,8_6$	$404,6_7$
	50	$357,0_4$	$356,2_1$	$355,8_3$	$354,9_2$		$578,4_1$	$495,1_3$	$418,7_2$	$413,4_6$
	60	$355,3_2$	$354,3_2$	$353,8_6$	$352,7_8$		$638,4_3$	$521,3_8$	$428,1_5$	$421,8_4$
	70	$353,6_3$	$352,4_6$	$351,9_3$	$350,6_8$		–	$545,9_8$	$437,1_4$	$429,7_8$
	80	$351,9_5$	$350,6_2$	$350,0_2$	$348,6_0$		–	$567,8_4$	$445,6_5$	$437,2_4$

* Vgl. die Bemerkungen von Boks und Kamerlingh-Onnes[1204]).

Tabelle 174.

Mittlerer Spannungskoeffizient der Edelgase, $\beta \cdot 10^5$ abgeleitet aus den Isothermenmessungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt nach Holborn und Otto [1298, 1299]).

1/v \ t =	Helium					Neon				Argon	
	0–50°	0–100°	0–200°	0–300°	0–400°	0–100°	0–200°	0–300°	0–400°	0–300°	0–400°
0	$366{,}1_0$	$366{,}1_0$	$366{,}0_6$	$366{,}0_4$	$366{,}0_4$	$366{,}0_4$	$366{,}0_5$	$366{,}0_4$	$366{,}0_4$	$366{,}0_4$	$366{,}0_4$
1	$366{,}0_8$	$366{,}0_8$	$366{,}0_2$	$365{,}9_8$	$365{,}9_8$	$366{,}1_4$	$366{,}1_4$	$366{,}1_3$	$366{,}1_0$	$367{,}4_1$	$367{,}4_0$
10	$365{,}9_5$	$365{,}9_5$	$365{,}6_4$	$365{,}4_7$	$365{,}4_3$	$366{,}9_7$	$366{,}9_7$	$366{,}9_9$	$366{,}6_8$	$379{,}5_7$	$379{,}3_9$
20	$365{,}7_9$	$365{,}7_9$	$365{,}2_0$	$364{,}8_8$	$364{,}7_7$	$367{,}9_7$	$367{,}8_9$	$367{,}9_4$	$367{,}3_3$	$393{,}0_8$	$392{,}5_5$
30	$365{,}6_4$	$365{,}6_4$	$364{,}8_2$	$364{,}3_2$	$364{,}1_2$	$368{,}9_6$	$368{,}8_3$	$368{,}9_0$	$367{,}9_7$	$406{,}5_7$	$405{,}5_2$
40	$365{,}4_8$	$365{,}4_8$	$364{,}4_8$	$363{,}7_8$	–	$369{,}9_8$	$369{,}7_7$	$369{,}8_5$	–	$415{,}8_2$	–
50	$365{,}3_3$	$365{,}3_3$	$363{,}9_9$	–	–	$371{,}0_0$	$370{,}7_0$	–	–	–	–
60	$365{,}1_8$	$365{,}1_8$	–	–	–	$372{,}0_3$	–	–	–	–	–

Auf der Kenntnis des Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten beruht die Bestimmung der Korrekturen, die man an den Angaben der Edelgasthermometer mit konstantem Druck oder Volumen anbringen muß, um sie auf die thermodynamische Skala zu reduzieren. Diesbezügliche Tabellen findet man im Kapitel „Anwendungen", S. 152ff.

Zustandsgleichung der Edelgase.

1. **Empirische Gleichungen.** Auf S. 377—387 sind für zahlreiche Isothermen empirische Gleichungen von der Form (4a) und (4b) angegeben worden, die das Versuchsmaterial mit genügender Genauigkeit wiedergeben. Eine Zustandsgleichung für gasförmige Edelgase müßte alle Koeffizienten A, B, C usw. als Funktionen der Temperatur ausdrücken, d. h. die zunächst voneinander unabhängigen Isothermengleichungen eines Gases in einer einzigen Gleichung vereinigen.

Dieses Ziel kann entweder auf empirischem oder auf theoretischem Wege erreicht werden.

Für die Konstante A ergibt die Theorie und die Erfahrung übereinstimmend:

$$A_t = A_0\ (1 + \alpha t) \tag{11}$$

($\alpha = 0{,}0036604$ nach Henning und Heuse, $\alpha = 0{,}0036617$ nach früheren Bestimmungen).

Für die von ihnen bestimmten Konstanten B geben Holborn und Otto eine empirische Darstellung von der Form

$$B \cdot 10^5 = a + bT + cT^{-1} + eT^{-3}; \tag{12}$$

für die Konstanten a, b, c, e berechnen die Verfasser zuletzt [1301, 1308]):

Tabelle 175.

Zustandsgleichung der Edelgase bei kleinen Drucken nach Holborn, Otto [1301, 1308]).
$B \cdot 10^5 = a + bT + cT^{-1} + eT^{-3}$.

	a	b	c	e
He [1301])	84,78	– 3,54	– 15,25	– 0,210
Ne [1301])	114,11	– 2,00	– 127,81	– 11,15
Ar [1308])	251,00	– 2,40	– 972,0	– 345,60

Die Gleichung (12) mit den Konstanten der Tabelle 175 müßte also die Kurven der Fig. 45 wiedergeben. (Bis auf den Faktor $\frac{76}{100}$; die Gl. [12] gilt für 1 Meter Hg-Säule als Druckeinheit, die Kompressibilitäten K^0 in Fig. 45 sind auf 1 Atmosphäre als Druckeinheit umgerechnet.) Für das Gebiet kleiner Drucke, wo die Isothermen geradlinig sind (also $C = D = \cdots = 0$), bilden Gl. (11) und (12) zusammen eine vollständige Zustandsgleichung. Charakteristisch ist nach Holborn und Otto, daß B bei Temperaturerhöhung ein Maximum erreicht und dann wieder abnimmt (vgl. Fig. 45); beim Helium ist dieses ganz deutlich, beim Neon gerade angedeutet; beim Argon muß das Maximum außerhalb des Meßbereiches liegen. Ein solcher Verlauf widerspricht den gewöhnlichen theoretischen Zustandsgleichungen; so folgt z. B. aus der v. d. Waalsschen Gleichung (8)

$$B_\infty = K^0_{T=\infty} = b,$$

d. h. der Koeffizient B müßte bei unendlicher Temperaturerhöhung dem konstanten Grenzwert $B = b$ zustreben.

Für die weiteren Koeffizienten ihrer empirischen Gleichungen — C, D ... haben Holborn und Otto keine analytischen Darstellungen versucht.

Kamerlingh-Onnes und seine Mitarbeiter geben ebenfalls öfters Reihenentwicklungen an, die die Abhängigkeit ihrer „Virialkoeffizienten" A, B', C' ... von der Temperatur ausdrücken sollten. Um an den empirischen Isothermengleichungen (4 b') das Gesetz der übereinstimmenden Zustände prüfen zu können, berechnet Kamerlingh-Onnes zuerst die „reduzierten Virialkoeffizienten" **B**, **C**, **D** ..., die durch die Gleichungen

$$B' = \frac{T_k^2}{p_k} \cdot \mathbf{B}, \qquad C' = \frac{T_k^3}{p_k^2}\,\mathbf{C} \cdots$$

bestimmt sind. Diese reduzierten Koeffizienten stellt er dann als Funktionen der reduzierten Temperatur τ dar:

$$\left\{\begin{aligned} \mathbf{B} &= b_1\tau + b_2 + b_3\tau^{-1} + b_4\tau^{-3} + b_5\tau^{-5} \\ \mathbf{C} &= c_1\tau + c_2 + c_3\tau^{-1} + c_4\tau^{-3} + c_5\tau^{-5} \end{aligned}\right. \tag{13}$$

usw. Als Beispiel einer so gewonnenen Zustandsgleichung sei diejenige für Argon, nach Kamerlingh-Onnes und Crommelin [1329]) angeführt.

Tabelle 176.

Reduzierte Zustandsgleichung des Argons nach K.-Onnes, Crommelin [1329]).

$$pv = RT + \frac{1}{v} \cdot \frac{T_k^2}{p_k} \cdot (b_1\tau + b_2 + \cdots) + \frac{1}{v^2} \cdot \frac{T_k^3}{p_k^2}(c_1\tau + c_2 + \cdots) + \cdots.$$

	1	2	3	4	5
$b \cdot 10^8$	+ 137,93	− 146,732	− 505,734	+ 94,358	− 17,8488
$c \cdot 10^{11}$	+ 97,9740	− 528,608	+ 836,166	− 315,182	+ 77,4006
$d \cdot 10^{18}$	+ 236,30	+ 421,825	(− 903,004)	(+ 367,7055)	(− 178,5625)
$e \cdot 10^{25}$	(− 1588,948)	(+ 5725,652)	(− 4331,720)	(+ 864,610)	(+ 40,449)
$f \cdot 10^{32}$	(+ 1685,000)	(− 6477,876)	(+ 6019,629)	(− 1510,028)	(+ 144,537)

Die nach der Gl. (13) und Tabelle 176 berechneten Virialkoeffizienten sind in Tabelle 163 unter „theor." eingetragen. Sie gestatten eine Wieder-

gabe des gesamten Isothermenmaterials, die nicht schlechter ist als die mit Hilfe der „empirischen" (nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmten) Virialkoeffizienten erreichbare. In Anbetracht der großen Anzahl (25) zunächst willkürlicher Konstanten hat dieses Ergebnis natürlich keine besondere theoretische Bedeutung. Nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände müßten aber die Konstanten b_1, $b_2 \ldots c_1$, $c_2 \ldots$ usw. für alle Stoffe denselben Wert haben; somit erlaubt die Gleichung (13), die Anwendbarkeit dieses Gesetzes zu prüfen. Kamerlingh-Onnes und Crommelin[1327]) haben denn auch zuerst versucht, die Argonisothermen mit Hilfe der an andern Stoffen (CO_2, Äther, Isopentan) gewonnenen „mittleren" Konstanten b_1, b_2 ... wiederzugeben; der Anschluß an die Erfahrung war aber merklich schlechter als beim Gebrauch der „individuellen" Virialkoeffizienten. Daher haben Kamerlingh-Onnes und Crommelin[1329]) die Konstanten b_1, b_2 ... speziell für Argon berechnet, allerdings nur bis d_2; die in Tabelle 176 von d_3 an in Klammern stehenden Konstanten sind noch die aus Beobachtungen an andern Stoffen ermittelten „mittleren" Werte. Die am Argon gewonnenen Werte von b_1, $b_2 \ldots$ verwendeten später Kamerlingh-Onnes, Crommelin und P.-Martinez[1307]) zur Berechnung der „theoretischen" Virialkoeffizienten des Neons, die in Tabelle 161 unter „theor." zusammengestellt sind.

2. **Prüfung der „theoretischen" Zustandsgleichungen an Edelgasisothermen.** In bezug auf die Gültigkeitsgrenzen der theoretischen Zustandsgleichungen unterscheiden sich die Edelgase nicht grundsätzlich von den mehratomigen Gasen. Ihre Prüfungen wurden hauptsächlich an den kritischen Größen und der Dampfdruckkurve durchgeführt (s. darüber S. 411). Die Prüfung am Isothermenmaterial bezog sich hauptsächlich auf die älteren Isothermenmessungen von Ramsay und Travers; man vergleiche besonders die Diskussion zwischen Happel[1318, 1319, 1321, 1323, 1325, 1326]), van Rij[1322]) und Rudorf[1320, 1324]) über die Vorzüge der „erweiterten" Gleichung.

$$p = \frac{RT}{v}\left[1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8}\left(\frac{b}{v}\right)^2 + 0{,}2869\left(\frac{b}{v}\right)^3 + \cdots\right] - \frac{a}{v^2}$$

gegenüber der „gewöhnlichen" van der Waalsschen Gleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Nach Ramsay und Rudorf[B]), S. 212, gestatten die Argonisothermen von Ramsay und Travers nicht, einer der beiden Gleichungen den Vorzug zu geben. Ramsay und Rudorf[B]), S. 218, dehnten die Prüfung auf die genaueren Argon-Isothermenmessungen von Crommelin und Kamerlingh-Onnes aus, und fanden, daß sich in diesem Fall die „erweiterte" Zustandsgleichung besser bewährt. Dieselben Isothermen, sowie die ersten Leydener Heliumisothermen, verwendete Wohl[1331]) zur Prüfung seiner Zustandsgleichung, und fand eine gute Übereinstimmung (vgl. S. 411).

Nach allen diesen Gleichungen müßte die Kompressibilität bei unendlicher Verdünnung, K^0, mit zunehmender Temperatur einem konstanten Endwert zustreben ($K = b$ nach der einfachen v. d. Waalsschen Gleichung); in dieser Hinsicht steht die Fig. 45 mit ihnen allen im Widerspruch (s. S. 397).

Perry[1334]) prüfte eine von Keyes angegebene Zustandsgleichung von der Form $p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{(v + l)^2}$ an den älteren Heliumisothermen von Kamerlingh-Onners[1290, 1291]) sowie an den Heliumisothermen 0° — 100° von Holborn und Schultze[1297]), und fand mit den von Keyes angegebenen Konstanten R = 20,53, b = 3,17, a = 3285, l = 6,85 (p in Atm., v in ccm pro Gramm, t° C = 273,14° abs.) eine gute Übereinstimmung im gesamten untersuchten Gebiet. Er berechnete daraufhin mit Hilfe der Gleichung von Keyes den Joule-Thomson-Koeffizienten μ für Helium, und fand folgende Werte:

Tabelle 177.

Joule-Thomson-Koeffizient des Heliums ber. nach der Zustandsgleichung von Keyes.

T° abs.	1 Atm.	5 Atm.	25 Atm.	50 Atm.	100 Atm.
50	+0,59	+0,0482	+0,0065	−0,0226	
75	+0,0188	+0,0144	−0,0069	−0,0245	
100	−0,0003	−0,0033	−0,0163	−0,0280	−0,0418
150	−0,0203	−0,0216	−0,0280	−0,0342	−0,0428
200	−0,0304	−0,0313	−0,0348	−0,0387	−0,0445
300	−0,0446	−0,0407	−0,0419	−0,0444	−0,0475

Unter Atmosphärendruck sollte sich also das Vorzeichen des Joule-Thomson-Effekt im Helium bei etwa 100° abs. (— 173°) umkehren.

Man kann bekanntlich die Ungültigkeit der van der Waalsschen Gleichung in der Weise deuten, daß die „Konstanten" a und b in Wirklichkeit selbst Funktionen der Temperatur bzw. der Dichte sind. Statt der „elementar-theoretischen", am einfachsten aus den kritischen Daten zu ermittelnden Konstanten a und b kann man nunmehr aus jeder Isotherme einzeln den zugehörigen Wert von a_T und b_T (evtl. noch als Funktion von p oder $\frac{1}{v}$) berechnen. Über die so ermittelten Werte von a und b s. z. B. van Rij[1322]), van Laar[1333]), Richards[1332]). Es ist zu erwähnen, daß die Volumkorrektur b bei Helium (nach Richards) und beim Argon (nach van Laar) mit zunehmender Temperatur kleiner wird.

Unabhängig von der speziellen Form der Zustandsgleichung kann die Prüfung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände an dem Isothermenmaterial durchgeführt werden. Man vgl. zu dieser Frage z. B. die Arbeiten von Kamerlingh-Onnes und Crommelin[1327—1330]) und Cath und Kamerlingh-Onnes[1316]). Letztere fanden an Hand der „reduzierten Kompressibilitäten" $\frac{d(pv)}{dp}$, die als Funktionen der reziproken reduzierten Temperatur $\frac{1}{\tau}$ dargestellt werden, eine weitgehende „Übereinstimmung" zwischen O_2, N_2 und Ar (nicht aber H_2).

Eine besondere „Übereinstimmung" der Edelgase untereinander scheint — entgegen früheren anderslautenden Annahmen — nicht vorhanden zu sein; man vgl. S. 411 und 424 über die Prüfung der theoretischen Zustandsgleichungen und des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände an kriti-

schen Erscheinungen und an der Dampfdruckkurve. Der Einfluß der stark verschiedenen Flüchtigkeit — etwa zwischen He und Ne einerseits und Ar, Kr, X andererseits — überwiegt eben den Einfluß der gleichen Molekularform (der Einatomigkeit).

Bestimmung des Molekularfeldes und der Molekulargröße aus den Isothermen.

Die Konstanten a, b usw. der theoretischen sowie die „Virialkoeffizienten" B, C . . . . . der empirischen Isothermengleichungen müßten von der Größe der Molekeln und dem Charakter der sie umgebenden Kraftfelder abhängen. Über die Berechnung des Molekulardurchmessers der Edelgase mit Hilfe der van der Waalsschen Gleichung siehe im Abschnitt „kritische Größen", da praktisch zu dieser Berechnung die aus den kritischen Daten ermittelten b-Werte verwendet wurden (man könnte aber ebensogut die σ-Werte für jede Temperatur aus der entsprechenden Isotherme berechnen, soweit sich diese durch die van der Waalsschen Gleichung darstellen läßt). Versuche, die empirischen Virialkoeffizienten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur aus einem bestimmten Gesetz des Molekularfeldes abzuleiten, wurden für die Edelgase von Keesom[1335]), Zwicky[1336]) und Jones[1337—1338a]) unternommen. Alle Prüfungen erstreckten sich nur auf den zweiten Virialkoeffizienten B, welcher in genügend verdünnten Gasen eine überragende Bedeutung hat. Keesom[1335]) zeigte, daß sich die Virialkoeffizienten B, die von Kamerlingh-Onnes 1908 abgeleitet wurden (Tabelle 154), sowie die empirischen Virialkoeffizienten B des Argons nach Kamerlingh-Onnes und Crommelin (Tabelle 163) innerhalb der Meßgenauigkeit befriedigend aus dem van der Waals-Sutherlandschen Molekularmodell c) (S. 338) erklären lassen, d. h. aus der Vorstellung starrer, elastischer Molekularkugeln, die von einem r^{-m} proportionalen Anziehungsfeld umgeben sind. Für m ist der Wert $m = 5$ nach Keesom am wahrscheinlichsten, allerdings wird das B-Maximum beim Helium (Fig. 45) auf diese Weise nicht erklärt. Zwicky[1336]) versuchte, dieselben Virialkoeffizienten B beim Ar und He aus dem Debyeschen Molekularmodell abzuleiten (kugelförmige Molekeln, die elektrische Quadru- oder Oktopole tragen und deshalb aufeinander anziehende Kräfte ausüben). Für die abstoßende Kraft nahm er beim Argon $r = \infty$ an (starre Kugeln); beim Helium muß dagegen eine mit der Entfernung stetig abnehmende abstoßende Kraft postuliert werden, da man sonst die B-(K_0-) Kurve der Fig. 45 in bezug auf das Auftreten eines Maximums auch qualitativ nicht wiederzugeben vermag. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist nach Zwicky beim Helium gut, beim Argon nicht besonders gut, was er damit zu erklären sucht, daß die Annahme von starren Molekeln auch in diesem Fall unzulässig sei.

Jones[1337]) berechnete für Argon nach dem allgemeinen kugelsymmetrischen Molekularmodell d) von S. 338 die Konstanten n, λ_m und λ_n des anziehenden und abstoßenden Feldes, die die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung ergeben hätten; er setzte dabei in Anlehnung an Keesom (s. oben) $m = 5$. Der Vergleich mit der Erfahrung wurde auf Grund der B-Werte von Kamerlingh-Onnes und Crommelin[1309]) sowie derjenigen von Holborn und Otto[1299]) durchgeführt. Mit den letzteren B-Werten konnte eine klarere Übereinstimmung erzielt werden, und zwar

für eine Reihe von Molekularmodellen, mit $n = 9$ bis $n = \infty$; nach Jones sollte $n = 14$ bis 15 scheinbar die besten Ergebnisse liefern. In Übereinstimmung mit den Berechnungen aus den Kristalldaten (S. 407) wird von Jones

$$n = 15,\ \lambda_n = 1{,}721 \cdot 10^{-117},\ m = 5,\ \lambda_m = 1{,}107 \cdot 10^{-43}$$

als das wahrscheinlichste Argon-Molekularmodell angenommen.

Für Neon führte eine analoge Berechnung von Jones und Cooke[1338a]), die auf den Isothermenmessungen von Holborn und Otto[1308]) beruhte (unter Voraussetzung von $m = 5$), zu dem wahrscheinlichsten Molekularmodell:

$$n = 11,\ \lambda_n = 4{,}38 \cdot 10^{-89},\quad m = 5,\ \lambda_m = 1{,}72 \cdot 10^{-44},$$

was mit dem aus der Größe der neonähnlichen Ionen im Kristallgitter (S. 408) abgeleiteten Modell gut übereinstimmt. Jedoch bleibt die Willkür in der Bestimmung von n auch in diesem Fall groß, da alle n-Werte von $n = 9$ bis $n = \infty$ bei passendem λ_n-Wert noch eine befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung ergeben können.

Für Helium führte Jones[1338]) eine analoge Rechnung aus auf Grund der — diesmal gut übereinstimmenden — Isothermenmessungen von Kamerlingh-Onnes[1290, 1291]) und Holborn und Otto[1299]). Er erhielt, unter Zuhilfenahme der Ergebnisse über die innere Reibung (s. S. 360), folgendes Molekularmodell des Heliums:

$$n = 14,\ \lambda_n = 5{,}74 \cdot 10^{-113},\ m = 5,\ \lambda_m = 1{,}930 \cdot 10^{-45}.$$

4. Zustandseigenschaften flüssiger und fester Edelgase.

I. Flüssige Edelgase.

Dichte und Kompressibilität.

Es ist stets nur die Dichte der Flüssigkeit unter dem Druck ihres eigenen Dampfes gemessen worden; man siehe die einzelnen Daten im Abschnitt über die Koexistenz der Aggregatzustände (S. 413—416). Hier soll nur eine zusammenfassende Tabelle Platz finden:

Tabelle 178.

Dichte ρ und Molekularvolumen V_M der flüssigen Edelgase.

	M	Beim normalen Siedepunkt			Im kritischen Punkt			Beim absol. Nullpunkt		Reduzierte Dichten		
		T^0 abs.	ρ_s	V_M	T^0 abs.	ρ_k	V_M	ρ_0	V_M	$\frac{\rho_0}{\rho_k}$	$\frac{\rho_s}{\rho_k}$	$\frac{\rho_0}{\rho_s}$
He	4,00	4,22	0,1225	31,9	5,19	0,06930	57,7	0,157	25,4	2,27	1,81	1,25
Ne	20,18	27,17	1,204	16,8	44,38	0,4835	41,7	1,603	12,6	3,29	2,49	1,32
Ar	39,94	87,2	1,4026	28,5	150,66	0,53078	75,3	1,852	21,6	3,49	2,64	1,31
Kr	82,9	121,33	(2,4)	(34,3)	210,5	(0,90)*)	(92)	(3,15*)	(26,3)	—	—	—
X	130	166	3,063	42,5	289,5	1,155	112,7	4,079	31,9	3,53	2,65	1,31
RaEm	222	211	(5)	(44)	377,5	(1,9)*)	(117)	(6,6*)	(34)	—	—	—

*) Aus ρ_s nach den Beziehungen $\rho_0 = 1{,}32\,\rho_s$ und $\rho_s = 2{,}66\,\rho_k$ berechnet.

Direkt gemessen ist ρ_s; ρ_0 und ρ_k sind nach dem „Gesetz des geradlinigen Durchmessers" berechnet worden.

Wie aus Tabelle 178 ersichtlich, ist flüssiges Helium auffallend leicht; das Molekularvolumen ist größer als dasjenige des Neons (beim Siedepunkt und im abs. Nullpunkt sogar größer als dasjenige des Argons), während die Molekularvolumina vom Neon zur RaEm monoton ansteigen. Das Verhältnis ρ_s/ρ_k beträgt nach R. Lorenz für normale Stoffe 2,66. Argon und Xenon erfüllen gut diese Beziehung, und erlauben auf diese Weise die Berechnung von ρ_k für Krypton und die Emanation. Die reduzierten Dichten des Neons und besonders des Heliums fallen dagegen „zu klein" aus. Dieses ist ein Spezialfall des Versagens des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände bei sehr tief siedenden Substanzen (He, H_2, Ne).

Die Änderung der Dichte der flüssigen Edelgase bei konstantem Druck (thermische Ausdehnung) oder bei konstanter Temperatur (Kompressibilität)

liegen zwei indirekte Angaben vor: Eucken[1351]) berechnete die Kompressibilität K des flüssigen Argons dicht oberhalb des normalen Siedepunktes nach der Gleichung $c_p - c_v = T v_0 \frac{\alpha^2}{K}$ (α = therm. Ausdehnungskoeffizient), nachdem er c_p und c_v gemessen hatte, (Tabelle 181) zu

$$K = \frac{dv}{dp} \cdot \frac{1}{v_0} = 2{,}45 \cdot 10^{-4}\ \text{qcm/kg}.$$

Kippert[1350e]) fand experimentell $K_{Ar} = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$ qcm/kg.

(Bei Flüssigkeiten und festen Körpern bezeichnet man die Größe $\frac{dv}{dp}$ als Kompressibilität, und nicht $\frac{d(pv)}{dp}$, wie bei den Gasen — vgl. S. 375.)

Beim flüssigen Helium kann man einen Minimalwert für die Kompressibilität aus den Messungen Bridgmans (S. 380) über die Dichte des auf 15000 kg/qcm komprimierten gasförmigen Heliums ableiten. Diese Dichte beträgt bei 65° C 0,340, die Dichte des flüssigen Heliums unter 1 Atm. Druck beim normalen Siedepunkt (4,22° abs.) 0,125. Es muß also flüssiges Helium unter 15000 kg/qcm mindestens 2,7 mal dichter sein als unter Atmosphärendruck; d. h.

$$K_{1-15000} > 0{,}05 \cdot 10^{-3}\ \text{qcm/kg}.$$

Eine so hohe mittlere Kompressibilität besitzt in einem so weiten Druckgebiet keine andere bisher untersuchte Flüssigkeit.

Berechnung des Maximalwertes des Molekulardurchmessers aus der Dichte. Aus den Dichten der kondensierten Edelgase kann man einen oberen Grenzwert für den Molekulardurchmesser berechnen, wobei man natürlich die Werte für den dichtesten bekannten Zustand verwenden wird, um eine möglichst tiefe obere Grenze zu gewinnen. Allerdings ist es ratsam, die Berechnung für übereinstimmende Zustände durchzuführen, da man annehmen kann, daß in solchen Zuständen die „Raumerfüllung", d. h. das Verhältnis des von den Molekeln selbst eingenommenen Raumes zum Gesamtraum, den die Substanz ausfüllt, für alle Edelgase denselben Wert hat.

Wenn 1 ccm Substanz N kugelförmige Molekeln enthält, so kann das Volumen einer Molekularkugel nur

$$V \leq 0{,}74 \cdot \frac{1}{N}\ \text{ccm} \tag{1}$$

sein; dieser Wert wird nämlich nur bei der sog. „dichtesten Kugelpackung" erreicht. Für den Durchmesser ergibt sich:

$$\sigma \leq 1{,}122 \sqrt[3]{\frac{1}{N}}\ \text{cm}. \tag{2}$$

Wenn die Dichte einer Substanz vom Molekulargewicht M gleich ρ ist, so ist

$$\sigma_{max} = 1{,}122 \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_L}} \qquad (N_L = \text{Loschmidtsche Zahl}). \tag{3}$$

Folgende Tabelle enthält die Werte von σ_{max} für die Edelgase, berechnet nach (3) mit $N_L = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ und den Dichten der Tabelle 178.

Tabelle 179.

Obere Grenze für den Molekulardurchmesser der Edelgäse in Ångström ber. aus der Dichte ρ.

	He	Ne	Ar	Kr	X	Em
ρ im stark kompr. Gaszustand	3,016	–	–	–	–	–
ρ „ flüss. Zustand beim Siedep.	4,204	3,393	4,140	4,308	4,027	4,695
ρ „ abs. Nullpunkt (extrapol.)	3,902	3,084	3,687	3,927	4,206	–

Der dichteste Zustand, in dem Helium bekannt ist, ist derjenige des Gases bei 15000 kg Druck, wie ihn Bridgman (S. 380) untersucht hat.

Oberflächenspannung.

Es liegen Messungen von Baly und Donnan[1362]) am flüssigen Argon, von van Urk, Keesom und Nijhoff[1339a]) am flüssigen Neon und von van Urk, Keesom und Kamerlingh-Onnes[1339]) am flüssigen Helium vor. Tabelle 180 enthält die Ergebnisse:

Tabelle 180.

Oberflächenspannung γ und molekulare Oberflächenenergie $\gamma_M = \gamma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}}$ der Edelgase. (M = Mol.-Gew., ρ = Dichte).

1. **He**	T^0 abs.	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,20
	γ_M in erg.	3,22	3,08	2,69	2,19	1,68	1,19	0,98
2. **Ne**	T^0 abs.	24,44	25,15	25,65	26,03	26,82	27,42	28,23
	γ in $\frac{dyn}{cm}$	5,76	5,51	5,29	5,20	4,88	4,67	4,45
	γ_M in erg.	36,8	35,4	34,2	33,6	31,9	30,6	29,4
3. **Ar**	T^0 abs.	84	85	86	87	88	89	90
	γ in $\frac{dyn}{cm}$	13,45	13,19	12,93	12,68	12,42	12,17	11,91
	γ_M in erg.	124,12	122,10	120,08	118,06	116,04	114,02	112,00

Für die Dichte ρ sind in 1. die Werte von Mathias, Crommelin, Kamerlingh-Onnes und Swallow (Tabelle 187), in 2. die von Mathias, Crommelin undd Kamerlingh-Onnes (Tabelle 188) und in 3. diejenigen von Baly und Donnan (Tabelle 189) benutzt worden. Die γ-Werte in 3. sind nach Rudorf[1320]) korrigiert.

Die molekulare Oberflächenenergie müßte nach einer Regel von Eötvös eine lineare Funktion der absoluten Temperatur sein:

$$\gamma_M = a + b\,T. \tag{4}$$

Die Daten von Baly und Donnan lassen sich durch die Gleichung (4) mit

$$b_{Ar} = \frac{d\gamma_M}{dT} = -2{,}020$$

darstellen. Für Neon gilt nach van Urk, Keesom und Nijhof[1339 a])

$$\gamma_M = 2{,}1\,(41{,}78 - T)\,;\quad b_{Ne} = \frac{d\gamma_M}{dT} = -2{,}1$$

Beim Helium ist nach van Urk, Keesom und Kamerlingh-Onnes[1339]) die Gleichung (4) nur im Gebiet 2,4—4,5° abs. erfüllt, nicht aber $<2{,}4^0$, wo die Oberflächenenergie langsamer mit abnehmender Temperatur ansteigt, als nach Gleichung (4) zu erwarten wäre. Diese sonst nicht auftretende Krümmung weist auf eine Besonderheit in den intermolekularen Anziehungskräften im flüssigen Helium hin und wird wahrscheinlich in einer Beziehung zum Dichtemaximum des flüssigen Heliums bei 2,30° abs. (S. 414) stehen. Für den geradlinigen Teil der γ_M-Kurve gilt

$$b_{He} = \frac{d\gamma_M}{dT} = -1{,}0\,.$$

Die Eötvössche Konstante b, die nach Eötvös —2,27, nach Ramsay und Shields ca. —2,12 betragen sollte, ist also schon beim Argon merklich kleiner, und sinkt beim Helium auf weniger als die Hälfte des „Normalwertes".

Die außerordentlich kleine Kapillaritätskonstante des Heliums erklärt die schon bei seiner ersten Verflüssigung von Kamerlingh-Onnes gemachte Beobachtung, wonach die Oberfläche des flüssigen Heliums scharf von der Glaswand geschnitten wird; eine merkliche Benetzung zeigt sich erst bei einer Abkühlung auf ca. 1° abs.

Über die Berechnung des Molekulardurchmessers des Argons aus der Oberflächenspannung siehe bei Sirk[1340]) und Mokruschin[1340 a]).

Assoziation.

Vermutungen über die Assoziation der Argonatome im flüssigen Zustand hat Dolezalek[1341]) auf Grund der Dampfdruckkurven von Argon-Stickstoff-Gemischen ausgesprochen. Muller[1342]) folgerte aus den kritischen Daten, daß flüssiges Helium gar nicht, flüssiges Argon und besonders Krypton und Xenon merklich assoziiert sind. Zur Frage der Molekularstruktur des flüssigen Argons vgl. noch die Untersuchung von Keesom und de Smedt[1343, 1344]) über die Beugung der Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten.

Spezifische Wärme.

Eucken[1351]) hat die Molekularwärme des flüssigen Argons bei konstantem Druck und konstantem Volumen gemessen. Tabelle 181 enthält die Ergebnisse:

Tabelle 181.
Molekularwärme des flüssigen Argons in gcal.

T° abs.	84,9	87,2	87,9	88,7	89,3	90,4	91,6	92,6	92,8	93,9
M cp	10,50	10,45	–	–	10,52	–	10,65	–	–	10,62
M cv	–	–	5,60	5,46	–	5,54	–	5,40	5,44	–

Vorläufige Ergebnisse über die spezifische Wärme des flüssigen Heliums s. Dana und Kamerlingh-Onnes[1344 a]).

II. Feste Edelgase.

Kristallstruktur.

Experimentelle Daten liegen nur über die Kristallstruktur des Argons vor. Nachdem Wahl[1345]) schon 1911 auf Grund optischer Versuche festgestellt hatte, daß Argon regulär kristallisiert, haben Simon und v. Simson[1349]) 1924 die Kristallstruktur des festen Argons röntgenoskopisch nach der Kristallpulvermethode von Debye-Scherrer untersucht. Es ergab sich, daß Argon kubisch kristallisiert, und ein flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstante

$$a = 5{,}42 \mp 0{,}02 \text{ Å}$$

(bei 40° abs.) besitzt. Daraus berechnet sich die Dichte des festen Argons bei 40° abs. zu

$$d_{fest} = 1{,}65 \mp 0{,}02 \text{ g/ccm}.$$

Ein Vergleich mit Tabelle 178 zeigt, daß festes Argon spezifisch schwerer ist als flüssiges. Crommelin[1359]) machte schon früher die Beobachtung, daß festes Argon im flüssigen untersinkt.

Die Kompressibilität beträgt nach Kippert[1350c]) $0{,}38 \cdot 10^{-4}$ qcm/kg.

Nach Vorländer und Keesom[1349a]) bleibt Argon, nachdem es zu einer isotropen Masse erstarrt ist, bis 20° abs. regulär. Es sublimiert bei langsamer Erwärmung in isotropen Kriställchen.

Berechnung des Molekulardurchmessers aus der Kristallstruktur. Die kürzeste Entfernung zwischen zwei Atommittelpunkten beträgt im kubisch-flächenzentrierten Gitter mit der Konstante a

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}}; \text{ also ist } d_{Ar} = 3{,}84 \text{ Å}.$$

Wenn man sich vorstellt, daß die Atome im Gitter bis zur Berührung aneinander gebracht sind, so ist die kürzeste Entfernung zwischen zwei Atommittelpunkten identisch mit dem Atomdurchmesser:

$$(1) \qquad \sigma_{Ar} = 3{,}84 \text{ Å}.$$

Wenn in Wirklichkeit zwischen den Oberflächen der Molekeln im Kristallgitter ein Zwischenraum bleibt, so ist (1) als eine obere Grenze aufzufassen. Eine Abschätzung des Abstandes Δ zwischen den Atomoberflächen ist auf Grund der Lindemannschen Theorie des Schmelzens möglich, wonach im Schmelzpunkt die thermischen Schwingungen der Molekeln im Gitter gerade zu einer Berührung der Molekeln miteinander führen. Eucken[1348]) berechnete für Argon aus dem Schmelzpunkt und der „charakteristischen Temperatur" $\Theta = 85$ (S. 408) nach der Lindemannschen Formel

$$(2) \qquad \Delta_{Ar} = 0{,}33 \text{ Å}.$$

Durch Abziehen von (1) erhält man für den „wahren" Durchmesser des Argonatoms:

$$(3) \qquad \sigma_{Ar} = 3{,}51 \text{ Å (vgl. Tab. 151, S. 370).}$$

Berechnung des Durchmessers der Edelgasatome aus dem der edelgasähnlichen Ionen. Nach den S. 298 erwähnten Größenbeziehungen muß das neutrale Atom des Argons (Kernladung 18) der Größe nach zwischen den beiden „edelgasähnlichen" Ionen Cl' $(Z = 17)$ und K^+ $(Z = 19)$ stehen. Die Größen der letzten beiden können aus der Kristallstruktur der Alkali-Halogenide ermittelt werden. Tabelle 182 enthält die auf solche Weise interpolierten Molekulardurchmesser der Edelgasatome.

Tabelle 182.

Durchmesser der Edelgasatome, interpoliert aus denjenigen der edelgasähnlichen Ionen, in Ångström.

	Jahr	He	Ne	Ar	Kr	X	Em
nach Bragg[1346])	1920	–	1,30	2,05	2,35	2,70	–
„ Davey[1347])	1923	–	2,30	3,14	3,42	3,94	–

Die Werte von Bragg, die die erste Berechnung dieser Art darstellen, sind sicher zu klein. Bragg verteilte nämlich die Entfernung der Ionenmittelpunkte im Gitter auf die beiden Ionen (Alkali und Halogen) in einer Weise, die den oben angegebenen Größenverhältnissen widerspricht: die Halogenionen sollten kleiner sein als die entsprechenden Alkaliionen, den Durchmesser der Edelgasatome setzte Bragg einfach gleich demjenigen der Halogenionen (vgl. auch Goldschmidt[1350 a])).

Aber auch der nach Davey interpolierte Durchmesser der Argonmolekel (3,14 Å) ist bedeutend kleiner als der aus dem Argongitter selbst berechnete (3,84 Å), und sogar als der nach Eucken auf den freien Zwischenraum zwischen den Atomen korrigierte (3,51 Å). Es sitzen also im festen Argon die Atome viel weiter auseinander, als etwa die K^+- und Cl'-Ionen im KCl-Gitter. Dieses ist in Anbetracht der in beiden Fällen verschiedenen Kohäsionskräfte — elektrostatische Ionenanziehungen im KCl, kompliziertere elektrische Kräfte zwischen den neutralen Atomen im Ar — nicht unerwartet. Die Lindemannsche Theorie reicht aber anscheinend zur Abschätzung der Atomabstände im festen Argon noch nicht aus.

Berechnung des Molekularfeldes aus der Kristallstruktur. Im obigen wurde das Molekularmodell a) von S. 338 benutzt, d. h. die Molekeln als starre Kugeln von bestimmtem Durchmesser aufgefaßt. Eine quantitative Theorie der Kristallgitter bedient sich aber der Vorstellung d), d. h. die Molekeln werden als Kraftzentren betrachtet, die eine abstoßende und eine anziehende Kraft aufeinander ausüben. Im Ionengitter ist zunächst die r^{-2} proportionale Abstoßung zwischen gleichartigen und Anziehung zwischen verschiedenartigen Ionen zu berücksichtigen. Die Edelgase bilden sicherlich Atomgitter, diese Kräfte müssen also fortfallen. Simon und v. Simson[1349]) sind unter Benutzung einiger Analogien (z. B. über die wahrscheinliche Kompressibilität des festen Argons) zum Schluß gekommen, daß die anziehenden Kräfte im Argon mit r^{-10}, die abstoßenden mit r^{-16} abnehmen (also $m = 10$ und $n = 16$, s. S. 338). Jones[1350]) hat eine vollständige Berechnung des Argongitters durchgeführt, wobei er aber, auf Grund einer früheren Untersuchung über das Molekularfeld des Argons, die von den Argon-Isothermen ausging (S. 400), für die anziehende Kraft die Proportionalität mit r^{-5} (also $m = 5$) voraussetze. In der er-

wähnten früheren Untersuchung wurde eine Reihe von n-Werten als mit der Erfahrung verträglich erkannt. Jones prüfte nun alle diese Werte an dem Argon-Kristallgitter, und kam zur Schlußfolgerung, daß $n = 15$ die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt. Mit den Konstanten (S. 401)

$$m = 5; \quad n = 15; \quad \lambda_m = 1{,}107 \cdot 10^{-43}; \quad \lambda_n = 1{,}721 \cdot 10^{-117}$$

berechnet sich die Entfernung der Atomzentren voneinander im Kristallgitter zu $\sigma = 3{,}86$ Å, während die Erfahrung nach S. 406 $\sigma = 3{,}84$ Å ergeben hatte.

Über die Berechnung des Molekularfeldes der Edelgase aus demjenigen der edelgasähnlichen Ionen in Kristallgittern siehe Lennard-Jones und Taylor[1350 b]), Lennard-Jones[1350 c]) und Lennard-Jones und Dent[1350 d]).

Spezifische Wärme.

Es liegt nur die Arbeit von Eucken[1351]) über die Molekularwärme des festen Argons vor. Folgende Tabelle 183 enthält die Ergebnisse:

Tabelle 183.

Molekularwärme des festen Argons.

T^0 abs.	$M c_p$ gcal	$M c_p - M c_v$ gcal	$M c_v$ gcal	$M c_v$ ber.	T^0 abs.	$M c_p$ gcal	$M c_p - M c_v$ gcal	$M c_v$ gcal	$M c_v$ ber.
17,8	2,44	0,05	2,39	2,37	38,3	5,42	0,53	4,89	4,71
20,4	88	08	80	87	41,25	58	61	97	86
22,7	3,34	11	3,23	(3,23)	44,75	90	73	5,17	5,00
24,9	73	17	56	3,54	48,2	6,11	86	25	12
26,9	4,13	22	91	78	68,9	90	1,47	43	52
28,1	33	25	4,08	92	71,9	7,24	70	55	(5,55)
30,9	54	28	26	4,19	78,3	80	2,14	66	5,61
34,6	5,03	42	61	49					

Direkt bestimmt wurde $M c_p$; dann wurde die Differenz $c_p - c_v$ nach Nernst und Lindemann ($c_p - c_v = A T c_p^2$) mit $A = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$ berechnet. Daraus ergab sich $M c_v$. Man sieht, das $M c_v$ beim Argon bei ca. 80° den Dulong-Petitschen Wert 6 gcal beinahe erreicht. Der Verlauf von $M c_v$ als Funktion der Temperatur kann nach Eucken durch eine Debye-Funktion mit $\Theta = \beta \nu = 85^0$ gut wiedergegeben werden, wie die letzte Spalte der Tabelle 183 zeigt; die eingeklammerten Zahlen wurden zur Berechnung der Konstanten benutzt.

Zur Berechnung der Eigenfrequenzen der Atome in kondensierten Edelgasen s. noch Narbutt[1352]).

5. Koexistenz der Aggregatzustände.

Die Koexistenz zweier Aggregatzustände wird im allgemeinen charakterisiert durch die gemeinsame Temperatur, gemeinsamen Druck und das spez. Volumen bzw. Dichte der beiden koexistierenden Phasen T, p, v_1 (oder v_2) und v_3 (bzw. ρ_1 oder ρ_2 und ρ_3). Man kann drei wichtige Funktionen definieren: $p = f_1$ (T) (Dampfdruckkurve) sowie $\rho_1 = f_2$ (T) und $\rho_3 = f_3$ (T). Nur im kritischen Punkt ist $\rho_2 = \rho_3 = \rho_k$.

Im folgenden werden allgemein die Größen, die sich auf den festen, flüssigen und gasförmigen Zustand beziehen, mit den Indizes 1, 2 und 3 bezeichnet.

I. Kritische Konstanten der Edelgase.

Kritische Temperaturen und Drucke.

Folgende Tabelle 184 enthält die Ergebnisse der experimentellen Bestimmungen dieser beiden Größen:

Tabelle 184.

Kritische Temperaturen und Drucke der Edelgase.

	Beobachter	Jahr	$t_k{}^0$ C	$T_k{}^0$ abs.	p_k Atm.	$\frac{T_k}{p_k}$
He	Kamerlingh-Onnes[1353]	1909	–	–	2,75 *)	
	Kamerlingh-Onnes[1354]	1910	– 267,85	5,25	2,26	0,435
	Kamerlingh-Onnes und Weber[1355]	1915	– 267,90	5,19	–	
Ne	Kamerlingh-Onnes[1353]	1909	–	–	ca. 29 *)	
	Kamerlingh-Onnes und Crommelin[1356]	1910	– 178 *)	<55 *)	–	
	Kamerlingh-Onnes und Crommelin[1356]	1915	ca. – 228 *)	ca. 45 *)	–	
	Kamerlingh-Onnes, Crommelin und Cath[1357]	1917	– 228,35	44,74	26,86	0,607
	Crommelin[1358]	1923	– 228,70 **)	44,39 **)	–	
Ar	Olszewski[423]	1895	– 121	152	50,6	
	Ramsay-Travers[60]	1900	– 117,5	155,6	52,9	
	Crommelin[1359]	1910	– 122,44	150,65	47,996	0,318
Kr	Ramsay-Travers[60]	1900	– 62,5	210,4	54,3	0,258
X	Ramsay-Travers[60]	1900	+ 14,75	287,75	57,2	
	Patterson, Cripps und Gray[1365]	1912	+ 16,6	289,6	58,2	0,201
Em	Gray und Ramsay[1360]	1909	+ 104,5	377,5	62,4	0,165

*) Schätzungen, die auf Isothermenmessung und dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände beruhen.

**) Diese Bestimmung ist mit dem nach Crommelin (vgl. S. 101) endgültig gereinigtem Neon ausgeführt worden.

Wenn man für Neon T_k mit $p_k = 26,86$ Atm. aus dem kritischen Punkt des Argons nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände berechnet, so erhält man $T_k = 44,2 - 44,5^0$. Die „Übereinstimmung" zwischen Neon und Argon ist also sehr gut; viel schlechter ist sie, nach Kamerlingh-Onnes, zwischen Neon und Wasserstoff.

Kritische Dichten.

Die kritische Dichte ρ_k (bzw. das kritische Volumen v_k) ist bekanntlich nur schwer experimentell bestimmbar. Sie muß also rechnerisch ermittelt werden. Dazu liegen folgende Möglichkeiten vor:

1. Das „Gesetz des geradlinigen Durchmessers" von Cailletet und Mathias.

$$\frac{\rho_2 + \rho_3}{2} = \alpha + \beta T, \tag{1}$$

wo ρ_2 und ρ_3 die Dichten der koexistierenden Phasen (Dampf und Flüssigkeit) bedeuten. Für T_k $(\rho_2 = \rho_3)$ folgt

$$\rho_k = \alpha + \beta T_k. \tag{2}$$

Die empirisch bestimmten Werte von α und β sind S. 414—416 angegeben. Die daraus sich ergebenden Werte von ρ_k findet man in Spalte 7 der Tabelle 178.

2. Die Zustandsgleichung. Eine Zustandsgleichung, die im kritischen Punkt gilt, müßte ρ_k aus T_k und p_k zu berechnen gestatten. Die van der Waalssche Gleichung gibt

$$\rho_k = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_k}{R T_k} = 2,67 \frac{p_k}{R T_k}. \tag{3}$$

Zum selben Ergebnis führt die Zustandsgleichung von D. Berthelot. Die „erweiterte" van der Waalssche Zustandsgleichung (S. 398) in der von Happel angewandten Form führt zur Beziehung

$$\rho_k = 2,85 \frac{p_k}{R T_k}. \tag{4}$$

Die Zustandsgleichung von Wohl[1331]) ergibt

$$\rho_k = 3,75 \frac{p_k}{R T_k}. \tag{5}$$

Den Quotienten $\frac{R \rho_k T_k}{p_k}$ bezeichnet man als den „kritischen Koeffizienten".

3. Es gibt noch eine Reihe anderer Gleichungen zur Berechnung von ρ_k, die sämtlich letzten Endes auf dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände beruhen. Dieses Gesetz ist aber auf Helium gar nicht, und auf Neon schlecht anwendbar. Daher verweisen wir auf die Berechnungen bei Rudorf[1394a]) und Ramsay und Rudorf[B]), S. 43—48. Die einfachste Beziehung dieser Art ist

$$\frac{\rho_s}{\rho_k} = 2,66; \tag{6}$$

auch diese stimmt aber beim He und Ne sicher nicht (vgl. Tabelle 178).

In folgender Tabelle 185 sind die Ergebnisse der Berechnung von ρ_k zusammengestellt.

Tabelle 185.

Kritische Dichte der Edelgase.

	T_k	p_k Atm.	ρ_k aus der Zustandsgleichung nach v. d. Waals u. Berthelot (3)	nach Happel (4)	nach Wohl (5)	Nach dem Gesetz des geradlinigen Durchmessers (2)	Krit. Koeff. $\varkappa = \frac{RT_k\rho_k}{p_k}$ aus dem geradlinigen Durchmesser
He	5,19	2,26	0,05656	0,06042	0,07545	0,06930	3,270
Ne	44,39	26,86	0,399	0,4275	0,5625	0,4835	3,249
Ar	150,66	47,996	0,4236	0,4418	0,5812	0,5308	3,488
Kr	210,5	54,3	0,6960	0,7439	0,9788	–	–
X	289,6	58,2	0,8584	0,9112	1,1962	1,155	3,620
Em	377,5	62,4	1,1896	1,3711	1,6725	–	–

Prüfung der theoretischen Zustandsgleichungen an kritischen Daten.

Die letzte Spalte der Tabelle 185 zeigt deutlich, daß die aus dem „geradlinigen Durchmesser" ermittelten kritischen Dichten zu einem Wert des kritischen Koeffizienten führen, der weder mit dem aus irgendeiner Zustandsgleichung berechneten übereinstimmt, noch überhaupt konstant ist. Immerhin zeigt sich beim Ar und X schon eine deutliche Annäherung an den „normalen" und der Gleichung von Wohl entsprechenden Wert $\varkappa = 3{,}75$. Für He und Ne kann sicher keine Zustandsgleichung gelten, die das Gesetz der übereinstimmenden Zustände in sich enthält.

Eine andere Prüfung der „theoretischen" Zustandsgleichungen ergibt sich aus dem Verhältnis $\frac{\rho_0}{\rho_k}$. Wenn man nach dem Gesetz des geradlinigen Durchmessers die Flüssigkeitsdichte auf den absoluten Nullpunkt ($\rho_3 = 0$) extrapoliert, so erhält man aus (1)

$$\rho_1 = 2\,\alpha = \rho_0 \quad (T = 0). \tag{7}$$

Mit Hilfe der unten angegebenen Konstanten α erhält man für die Edelgase die in Tabelle 178 bereits angeführten Werte von ρ_0 und von $\rho_0 : \rho_k$. Demgegenüber folgt aus der v. d. Waalsschen Gleichung

$$\rho_0 = 3\,\rho_k\,. \tag{8}$$

Man sieht, daß dieser Wert vom Helium nicht erreicht, von den übrigen Edelgasen überschritten wird. Aus der Gleichung von Wohl folgt

$$\rho_0 = 4\,\rho_k\,. \tag{9}$$

Dieser Wert wird von keinem der Edelgase erreicht.

Bei Happel[1318, 1323]) und Rudorf (vgl. Ramsay und Rudorf[B]), S. 31, 212) findet sich noch eine Prüfung der Beziehung

$$(10)\qquad \frac{T_k}{p_k} \cdot \left(\frac{d\,p}{d\,T}\right)_{[v\,=\,\text{const.}]} = z\,.$$

z müßte nach den theoretischen Zustandsgleichungen eine universelle Konstante sein ($z = 4$ nach v. d. Waals, $z = 5{,}17$ nach Happel, $z = 5$ nach Wohl). Happel[1318, 1323]) berechnete für Ar, Kr und X z-Werte zwischen 5,2 und 5,4, jedoch noch durch Extrapolation aus den alten Isothermen von Ramsay und Travers; vgl. auch Crommelin[1359]) und Kamerlingh-Onnes[1354]).

Berechnung des Molekulardurchmessers aus den kritischen Konstanten.

Da aus dem oben Gesagten mit genügender Sicherheit folgt, daß keine der bekannten Zustandsgleichungen das Verhalten der Edelgase im kritischen Zustand vollständig wiederzugeben vermag, so ist die Berechnung des Molekulardurchmessers auf Grund dieser Gleichungen sicherlich mit großer Ungenauigkeit behaftet. Wir führen nur als Beispiel die Berechnung der Konstanten a und b nach der einfachen van der Waalsschen Gleichung aus den kritischen Daten durch. Aus b ergibt sich dann nach der v. d. Waalsschen Beziehung

$$(11)\qquad b = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \cdot N_L = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 \cdot N_L\,,$$

(N_L = Loschmidtsche Zahl).

der Molekulardurchmesser:

$$(12)\qquad \sigma = 2{,}602 \cdot 10^{-7}\sqrt[3]{b}$$

Tabelle 186.

Konstanten der van der Waals'schen Gleichung und der aus b berechnete Molekulardurchmesser σ.

$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$; p in Atm., v in Vielfachen des spez. Volumens bei 0° und 1 Atm. $\left(R = \frac{1}{273{,}2}\right)$.

	T_k	p_k Atm.	$b = \frac{RT_k}{8\,p_k}$	$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_k^2}{p_k}$	σ in Ångström
He	5,19	2,26	$10{,}51 \cdot 10^{-4}$	$6{,}74 \cdot 10^{-5}$	2,65
Ne	44,39	26,86	$7{,}56 \cdot 10^{-4}$	$41{,}47 \cdot 10^{-5}$	2,37
Ar	150,66	48,00	$14{,}36 \cdot 10^{-4}$	$267{,}2 \cdot 10^{-5}$	2,94
Kr	210,4	54,3	$17{,}73 \cdot 10^{-4}$	$461{,}9 \cdot 10^{-5}$	3,15
X	289,6	58,2	$22{,}77 \cdot 10^{-4}$	$814{,}5 \cdot 10^{-5}$	3,43
Ra Em	377,5	62,4	$27{,}68 \cdot 10^{-4}$	$1291 \cdot 10^{-5}$	3,65

Einen Vergleich der so berechneten σ-Werte mit den aus der inneren Reibung gewonnenen findet man in Tabelle 151, S. 370. Die Übereinstimmung ist — vom Helium abgesehen — unerwartet gut; es ist dies aber als

ein Zufall anzusehen, in Anbetracht der nachweisbaren Veränderlichkeit der b-Werte mit der Temperatur. Beim Helium erhält man eine gute Übereinstimmung mit dem aus der inneren Reibung berechneten σ-Wert, wenn man b mit Jeans[1240]) nicht aus den kritischen Daten, sondern aus der 0^0-Isotherme entnimmt. Man erhält dann

$$b_{He} = 4{,}32 \cdot 10^{-4} \text{ und}$$

$$\sigma_{He} = 1{,}95 \text{ Å}$$

gegen 1,94 Å aus der inneren Reibung (Tabelle 151). Man kann das so deuten, daß Helium einen „zu kleinen" kritischen Druck und „zu kleine" kritische Dichte besitzt (nach S. 402 ist auch die Dichte des flüssigen Heliums beim Siedepunkt unerwartet gering).

Berechnungen von a und b, also auch von σ aus den kritischen Daten mit der „erweiterten" Zustandsgleichung nach Happel s. bei Ramsay und Rudorf[B]).

II. Dichte der koexistierenden Phasen.

Die Dichten der flüssigen Edelgase im Gleichgewicht mit ihrem Dampf sind hauptsächlich im Leydener Laboratorium zur Prüfung des „Gesetzes des geradlinigen Durchmessers" (Gleichung (1) auf S. 410) ausgeführt worden. Außerdem liegen Messungen von Baly und Donnan[1362]) am Argon und von Patterson, Cripps und Gray[1365]) am Xenon vor.

Helium. Die Ergebnisse der Messungen findet man in Tabelle 187.

Tabelle 187.

Dichte des flüssigen (ρ_2) und des koexistierenden dampfförmigen (ρ_3) Heliums.

Die mit einem * bezeichneten Werte sind der vorhergehenden Spalte entnommen und einer Korrektur unterworfen. M., C., K.-O., S. = Mathias, Crommelin, Kamerlingh-Onnes und Swallow.

T⁰ abs.	Kamerlingh-Onnes (1911) [1364]) ρ_2	Kamerlingh-Onnes, Boks (1922) [1295]) ρ_2	M., C., K.-O., S. (1925) [1371]) ρ_2	Dichte des Dampfes [1371]) ρ_3
0	–	–	(0,157 extrap.)	–
1,20	–	0,1452	–	–
1,28	–	0,1452	–	–
1,47	0,1452	–	–	–
1,49	0,1453	–	–	–
1,59	–	0,1453	–	–
1,92	–	0,1455	–	–
1,93	–	0,1455	–	–
2,10	–	0,1457	–	–
2,10	–	0,1458	–	–
2,21	–	0,1459	–	–
2,29	–	0,1462	–	–
2,30	–	0,1462	0,1469*	0,001159
2,34	0,1461	–	–	–
2,37	–	0,1459	0,1466*	0,01368
2,40	0,1459	–	–	–
2,56	–	0,1451	0,1457*	0,002079
2,56	–	0,1450	–	–

Tabelle 187 (Fortsetzung).

Dichte des flüssigen (ρ_2) und des koexistierenden dampfförmigen (ρ_3) Heliums.

T^0 abs.	Kamerling-Onnes (1911)[1364]	Kamerlingh-Onnes, Boks (1922)[1295]	M., C., K.-O., S. (1925)[1371]	Dichte des Dampfes[1371]
	ρ_2	ρ_2	ρ_2	ρ_3
3,20	0,1401	–	–	–
3,26	0,1393	–	–	–
3,30	–	0,1388	0,1395*	0,006435
3,90	–	0,1305	0,1311*	0,01176
3,98	0,1275	–	–	–
4,22 (Kp)	–	0,1249	0,1255*	0,01618
4,23	–	–	0,1253	0,01637
4,28	0,1218	–	–	–
4,29	0,1216	–	–	–
4,33	0,1208	–	–	–
4,59	–	–	0,1165	0,02389
4,71	–	–	0,1139	0,02699
5,19 (T_k)	–	–	(0,06930 extrapol.)	

Das Gesetz des geradlinigen Durchmessers bewährt sich auch beim Helium.

$$y = \frac{\rho_2 + \rho_3}{2} = -0{,}40263 - 0{,}0017616\,t \quad (t = T - 273{,}09).$$

Eine Ausnahme bildet das Gebiet sehr tiefer Temperaturen; denn hier besitzt flüssiges Helium ein Dichtemaximum (bei 2,30°), was bei einem so einfachen Stoff sehr auffallend ist (vgl. a. Schames[1368])).

Neon. Tabelle 188 enthält 2 Meßergebnisse von Kamerlingh-Onnes und Crommelin[1367]) und eine Reihe von Werten von Mathias, Crommelin und Kamerlingh-Onnes[1370]).

Tabelle 188.

Dichte des flüssigen (ρ_2) und des koexistierenden gasförmigen (ρ_3) Neons.

T abs. ($T_0 = 273{,}09$)	ρ_2	ρ_3	T abs. ($T_0 = 273{,}09$)	ρ_2	ρ_3
24,58	1,248 (K.-O.-Cr.)	–	33,09	1,08832	0,03831
25,17	1,23284	0,00534	36,05	1,01750	0,06742
26,15	1,22215	0,00711	37,83	0,96728	0,09310
27,15	1,20421	0,00939	39,08	0,92803	0,11592
27,21	1,204 (K.-O.-Cr.)	–	41,065	0,85421	0,16563
30,13	1,14960	0,02013	43,02	0,74866	0,23935

$Kp = 27{,}17^0$; $T_k = 44{,}38^0$.

Das zur Messung verwendete Neon war endgültig nach Crommelin (S. 101) gereinigt.

ρ_3 ist aus den Isothermen mit $\rho_{0^\circ, 1 \mathrm{Atm.}} = 0{,}0009002$ (Watson) berechnet. Das Gesetz des geradlinigen Durchmessers lautet beim Neon:

$$y = -1{,}154406 - 0{,}00716146\,t \quad (t = T - 273{,}09).$$

Diese Gleichung gibt alle Werte von $\frac{1}{2}(\rho_2 + \rho_3)$ gut wieder, mit Ausnahme derjenigen in der Nähe des T_k; eine solche „Deformation des geradlinigen Durchmessers" ist in der Nähe des kritischen Punktes auch bei anderen Substanzen beobachtet worden. Außerdem kommen kleine systematische Abweichungen vor: der Diameter ist bei tieferen Temperaturen konvex, bei höheren konkav gegen die T-Achse.

Argon. Ramsay und Travers[60]) fanden $\rho_2 = 1{,}212$ (88^0 abs.). Genauere Messungen wurden von Baly und Donnan[1362]) 1902 ausgeführt, sowie später in Leyden von Crommelin[1363]) und von Mathias, Crommelin und Kamerlingh-Onnes[1366]).

Tabelle 189.

Dichte des flüssigen (ρ_2) und des koexistierenden dampfförmigen (ρ_3) Argons.

T^0 abs.	ρ_2			ρ_3
	B. D.[1362])	C.[1363])	M., C., K.-O.[1366])	M., C., K.-O.[1366])
84,0	1,4233	—	—	—
84,5	201	—	—	—
85	169	—	—	—
85,5	136	—	—	—
86	104	—	—	—
86,5	072	—	—	—
87 (Kp)	039	—	—	—
87,5	007	—	—	—
88	3975	—	—	—
88,5	942	—	—	—
89	910	—	—	—
89,5	878	—	—	—
89,94	—	—	1,37396	0,00801
90	1,3845	—	—	—
97,70	—	—	1,32482	0,01457
111,86	—	—	22414	3723
122,33	—	—	13851	6785
132,29	—	1,0268	—	0,1073
132,89	—	—	1,03456	12552
137,38	—	—	0,97385	15994
138,37	—	0,9339	—	1621
141,55	—	—	0,91499	19432
143,26	—	0,8581	—	2079
147,60	—	7557	—	2843
147,92	—	—	0,77289	29534
150,66 (T_k)	—	—	—	—

Die Zahlen von Baly und Donnan[1362]) lassen sich nach Angabe der Verfasser durch die lineare Gleichung

$$\rho_2 = 1{,}42333 - 0{,}006467\,(T - 84)$$

ausdrücken. Für den „geradlinigen Durchmesser" ergibt sich nach [1366]) die Gleichung:

$$y = \frac{\rho_2 + \rho_3}{2} = 0{,}20956 - 0{,}0026235\,t.$$

Krypton. Es liegen nur ältere Messungen von Ramsay und Travers[60]) vor:

$$\rho_2 = 2{,}155 \mp 0{,}03 \quad (T = 127^0).$$

Rudorf berechnete daraus für $Kp = 121{,}33^0$ abs.

$$(\rho_2)_{Kp} = 2{,}196.$$

Nach Ramsay und Rudorf[B]) (S. 260) ist dieser Wert zu klein; nach einer an diese Verfasser brieflich mitgeteilten (anscheinend auch später nicht veröffentlichten) Messung von Gray sollte

$$(\rho_2)_{Kp} = 2{,}47 \text{ sein.}$$

Ramsay und Rudorf nehmen 2,4 als den wahrscheinlichsten Wert an.

Xenon. Ramsay und Travers[60]) gaben

$$\rho_2 = 3{,}52 \quad (T = 171^0 \text{ abs.})$$

an. Genauere Bestimmungen führten Patterson, Cripps und Gray[1365]) aus:

Tabelle 190.

Dichte des flüssigen (ρ_2) und des koexistierenden gasförmigen (ρ_3) Xenons.
$Kp = -107^0$ C. $T_k = +16{,}5^0$ C.

t^0C	ρ_2	ρ_3	t^0C	ρ_2	ρ_3
− 66,8	2,763	0,059	0	1,987	0,421
− 59,3	2,694	0,078	+ 5	1,879	0,501
− 49,2	2,605	0,103	+ 10	1,750	0,602
− 39,3	2,506	0,139	+ 12	1,677	0,662
− 30,3	2,411	0,180	+ 14	1,592	0,740
− 20,25	2,297	0,235	+ 15	1,528	0,779
− 10	2,169	0,313	+ 16	1,468	0,844
− 5	2,074	0,363			

Für den geradlinigen Durchmesser erhält man:

$$y = 1{,}205 - 0{,}003055\, t$$

und für die Dichte beim normalen Siedepunkt

$$(\rho_2)_{Kp} = 3{,}063.$$

Emanation. Es liegen nur Messungen an Ra-Emanation vor. Gray und Ramsay[1360]) haben die Dichte der flüssigen Emanation durch Vergleich der Volumina einer bestimmten Emanationsmenge im flüssigen und gasförmigen Zustand zu schätzen gesucht. Das Verhältnis $\frac{\rho_2}{\rho_3}$ schwankte bei Einzelbestimmungen zwischen 447 und 623; mit dem Mittelwert 535 und

$$\rho_3 = 0{,}01 \text{ folgt}$$

$$\rho_2 = \text{ca. } 5{,}5.$$

Rutherford[1378]) erhielt auf analogem Wege

$$\rho_2 = \text{ca. } 5.$$

Diese beiden Werte passen schlecht in die Reihe der Edelgasdichten (s. Paneth und Rabinowitsch[743])).

III. Dampfdruck- und Schmelzkurve.

Dampfdruckkurve (Siedepunkte).

Helium. Es liegen drei in Leyden durchgeführte Meßreihen vor: Kamerlingh-Onnes[1364]), Kamerlingh-Onnes[1354]) und Kamerlingh-Onnes und Weber[1355]). Die Hauptschwierigkeit liegt in der genauen Temperaturmessung. In [1355]) sind die früheren Temperaturangaben für den „thermischen Molekulardruck" korrigiert worden. Wie aus Tabelle 191 ersichtlich, erreicht diese Korrektur, bei Gebrauch von He-Gasthermometern, unterhalb 5⁰ abs. 30 Proz. und mehr; sie beruht auf dem Druckunterschied zwischen zwei kommunizierenden Gefäßen, die verschiedene Temperaturen haben.

Tabelle 191.

Heliumdampfdrucke nach Kamerlingh-Onnes und Weber[1355]).

T abs.	T abs. korr.	p mm	T abs.	T abs. korr.	p mm	T abs.	T abs. korr.	p mm	T abs.	T abs. korr.	p mm
1,47	1,36	3	3,26	3,18	197	4,468	4,260	756,6	4,97	4,91	1329
1,509	1,480	4,15	3,535	3,519	359,5	5,472	4,245	757,4	5,10	5,05	1520
2,558	1,445	4,16	3,800	3,587	363,3	4,215	4,204	757,5	5,15	5,10	1569
1,774	1,495	4,4	4,155	3,937	564,5	4,29	4,22	760	5,22	5,15	1668
2,34	2,25	51	3,97	3,90	565	4,28	4,22	767	5,25	5,20(T_k)	1718(p_k)

Der **normale Siedepunkt** liegt also bei **4,22⁰ abs.** ($T_k = 5{,}20^0$).

Neon. Travers und Jaquerod[1372]) bestimmten den Dampfdruck des festen Neons bei zwei Temperaturen. In Leyden wurden vier Meßreihen ausgeführt: von Kamerlingh-Onnes und Crommelin[1306]) (zwischen dem Schmelz- und dem Siedepunkt), Kamerlingh-Onnes, Crommelin und Cath[1357]) (in der Nähe des kritischen Punktes), Cath und Kamerlingh-Onnes[1373]) (zwischen dem Siedepunkt und dem kritischen Punkt) und von Crommelin und Gibson[1374]) (hauptsächlich unterhalb des Schmelzpunktes). Tabelle 192 auf S. 418 gibt alle Ergebnisse nach der Zusammenstellung von Crommelin und Gibson wieder.

Durch graphische Interpolation ergibt sich

der **Tripelpunkt (Schmelzpunkt *)) = 24,57⁰ abs. (= −248,52⁰ C)**

bei $p_{tr} = 323{,}5$ mm

und der **normale Siedepunkt Kp = 27,17⁰ abs. (= −245,92⁰ C).**

Argon. Die älteren Messungen von Olszewski[423]) und Ramsay und Travers[60]) brauchen nicht angeführt zu werden. Genauere Messungen sind 1910 und 1913/1914 von Crommelin[1375, 1376]) in Leyden und 1922 von Born[1377]) in Berlin ausgeführt worden. Außerdem haben Holst und Hamburger[321]) einige Messungen in der Nähe des Schmelzpunktes vorgenommen; über ihre Dampfdruckbestimmungen an Argon-Stickstoff-Gemischen s. S. 94.

*) Die normalen Schmelzpunkte werden im Folgenden den Tripelpunkten gleich gesetzt.

Tabelle 192.
Dampfdrucke des Neons (nach Crommelin und Gibson[1374]).

t° C	T° abs.	p in mm Hg.	p in int. Atm.	t° C	T° abs.	p in mm Hg.	p in int. Atm.
− 257,62	15,47	0,55	0,0007	− 248,56	24,53	317	0,417
6,79	16,30	1,3	17	− 248,51	24,58	324*	427*
6,46	63	2,1	28	8,51	58	325,0	4276
5,79	17,30	3,7	49	8,29	80	350	461
5,43	66	5,1	67	8,10	99	373	491
4,92	18,17	7,8	103	7,82	25,27	410	540
4,63	46	9,8	129	7,49	60	451,6*	5942*
4,07	19,02	14,9	196	7,33	76	486	640
3,64	45	20,0	263	6,66	26,43	605,2*	7963*
3,30	79	25,3	333	5,88	27,21	767,1*	1,0094*
3,22	87	27,1	357	5,79	30	791	041
3,16	93	28,2	371	5,68	41	816,2*	074*
2,62	20,47	40,0	527	3,69	29,40		888**
1,24	21,85	91	0,120	1,77	31,32		2,980**
0,84	22,25	111	146	0,25	32,84		4,173**
0,22	87	148	195	− 236,82	36,27		7,970**
− 249,62	23,47	195	257	3,60	39,49		13,213**
9,09	24,00	250	329	1,71	41,38		17,428**
8,84	25	279	367	− 229,26	43,83		24,305**
8,58	51	315	415	8,66	44,43		26,049**

* Nach Kamerlingh-Onnes und Crommelin [1306]). ** Nach Cath und Kamerlingh-Onnes [1373]).

Die Zahlen von Holst und Hamburger stimmen fast genau mit denen von Crommelin überein. Dagegen sind diejenigen von Born durchweg um 3—10 mm kleiner, was bei tiefen Temperaturen 5—7 Proz. ausmacht. Nach Born soll der Unterschied in einer ungenügenden Reinheit des von Crommelin verwendeten Gases liegen (Born reinigte Ar nach dem S. 117 beschriebenen Verfahren mittels eines Ca-Lichtbogens). Die von Nernst angeregte Neubestimmung Borns hatte den Zweck, Unstimmigkeiten aufzuklären, die sich aus den Dampfdrucken von Crommelin in bezug auf die Sublimationswärme des Argons, seine chemische Konstante und die Anwendbarkeit der Nernstschen Dampfdruckformel ergaben (s. S. 424, 432).

Als **Tripelpunkt (Schmelzpunkt)** ergibt sich aus der Tabelle 193 **83,85° abs.** = **— 189,25 ° C** (s. Tab. 201).

Der **normale Siedepunkt** liegt, wie aus Tabelle 193 ersichtlich, nach Crommelin bei **87,25° abs.** (= **— 185,85° C**), nach Born bei **87,5° abs.** (= **— 185,7° C**). Frühere Bestimmungen ergaben — 187° (Olszewski[423])) bzw. — 186° (Ramsay und Travers[60])).

Krypton. Es liegen nur alte Messungen von Ramsay und Travers[60]) vor, sowie zwei spätere Messungen von Ramsay[88]) bei tieferen Temperaturen, die als Anhaltspunkte für eine Kr/X-Trennung dienen sollten (Tabelle 194).

Durch Interpolation erhält man aus Tabelle 194:

für den **Schmelzpunkt (Tripelpunkt)** T_{tr} = **104,1° abs.** (= **— 169 ° C**) und p_{tr} = 132,5 mm;

für den **normalen Siedepunkt** (p = 760 mm) Kp = **121,3° abs.** = **— 151,8° C.**

Tabelle 193.
Dampfdrucke des festen und flüssigen Argons.

Crommelin[1375, 1376]			Born[1377]			Holst, Hamburger[321]		
T^0 abs. (T_0 = 273,09)	p mm	p Atm.	T^0 abs. (T_0=273,20)	p mm	p Atm.	T^0 abs. (T_0= 273,09)	p mm	p Atm.
			65,49	21,97	0,02824			
			66,16	25,36				
67,77	38,30	0,05043						
69,31	51,19	0,06740						
			69,43	47,97	0,06321			
			70,49	59,26	0,07787			
70,88	67,83	0,08931						
			71,95	77,47				
72,12	84,56	0,1113						
			73,93	111,78	0,14721			
			75,50	146,0	0,1921			
75,84	163,5	0,2153						
			76,69	176,9				
77,49	208,8	0,2749						
			77,48	200,6	0,2640			
			79,06	255,6				
			80,60	321,2	0,4227			
			81,42	360,5	0,4756			
81,78	393,0	0,5175						
			82,75	435,9				
			83,21	464,3				
83,45	497,8	0,6554						
						83,62	509,2	
						83,71	514,1	
						83,78	518,7	
T_{tr} 83,79	515,65	0,67896				83,81	521,4	
						83,84	522,6	
			83,93	512,17	0,6739			
						84,02	533,9	
			84,04	518,7				
			84,93	576,6	0,7564			
			85,39	605,5	0,7935			
86,11	672,70	0,88575	86,08	652,2	0,8582			
	754,75	0,99379	86,76	703,9				
87,19								
Kp **87,25**	**760**		87,31	746,1	0,9818			
87,67	793,71	1,0451						
						87,76	802,2	
			87,88	792,3				
88,84	895,74	1,1794						
			89,28	918,0	1,207			
			89,45	933,4				
90,08	1015,3	1,3369	90,07	993,4	1,307	89,95	1001,0	
			90,15	1002,0				
			90,35	1026,0				
111,86	5645,3	7,4332						
122,52	10410	13,707						
132,29	16849	22,185						
138,37	22225	29,264						
143,26	27224	35,846						
147,60	32245	42,457						
150,39	36077	47,503						
T_k **150,65**	36451	47,996						

Tabelle 194.

Dampfdrucke des festen und flüssigen Kryptons.

T =	84,2	88,6	112,7	170,9	197,9	201	201,5	204,1	206,4	210,5° abs.
p = mm	9,0	17,4	386,6	11970	28808	30837	31621	34693	37006	41245 mm
p = Atm.			0,509	15,75	37,91	40,575	41,61	45,65	48,68	54,24 Atm.
	fest		flüssig							T_k

Im Buch von Ramsay und Rudorf[B]), S. 261, vgl. v. Laar[1289]), S. 59, findet man extrapolierte bzw. interpolierte und ausgeglichene Werte für die Dampfdrucke zwischen 111,2 abs. und 210,5° abs. (T_k), die hier nicht alle angeführt werden können; vgl. auch Crommelin[1379]).

Xenon. Direkte Messungen von Ramsay und Travers[60]) und Patterson, Cripps und Gray[1365]) beschränkten sich auf das flüssige Xenon oberhalb des normalen Siedepunkts.

Tabelle 195.

Dampfdrucke des flüssigen Xenons.

T abs.	183,2	231,4	237,4	239,7	241,2	244,2	244,6
p mm	2020	11134	13505	13971	14696	15868	16301
p Atm.	2,658	14,65	17,77	18,38	19,34	20,88	21,45

T abs.	248,7	250,5	252,6	253*	254,0	255,6	257,4
p mm	18153	18929	19984	19056	21512	21967	22310
p Atm.	23,89	24,91	26,29	26,73	28,31	28,90	29,36

T abs.	263*	273*	273,5	283*	287,75	289,6*
p mm	25246	31360	31501	38700	44112	44270
p Atm.		41,24	41,45		58,04	58,22
					T_k	

Die mit einem * versehenen Messungen sind von Patterson, Cripps und Gray, die übrigen von Ramsay und Travers.

Berechnete und ausgeglichene Werte für Temperaturen zwischen 148,9° abs. und 287,75° abs. (T_k) findet man in Ramsay-Rudorf[B]), S. 277 und v. Laar[1289]), S. 63. Eine solche Extrapolation ergibt unter anderem für den **Schmelzpunkt** (Tripelpunkt): $T_{tr} = $ **133,1** **(= −140° C)** $p_{tr} = 89$ mm, und

für den **normalen Siedepunkt** (p = 760 mm) Kp = **163,9° abs.**
= **— 109,2° C.**

Ra-Emanation. Es liegen Messungen von Gray und Ramsay[1360, 1361]) und von Rutherford[1378]) vor, beide aus dem Jahre 1909 (Tab. 196). Die unter „G. R. II" angeführten Werte sind nach der Ramsay-Youngschen Regel ausgeglichen. Der **normale Siedepunkt** liegt nach dieser zweiten Meßreihe von Gray und Ramsay bei **211,0° abs.** **(— 62° C),** nach Rutherford bei **208° abs.** **(— 65°C).** Nach Crommelin[1379]) sollen die Werte von Rutherford zu hoch sein.

Über den **Schmelzpunkt** s. S. 427.

Tabelle 196.

Dampfdrucke der Ra-Emanation.

T^0 abs.	p in mm			T^0 abs.	p in mm		T^0 abs.	p in mm
	G. R. I	G. R. II	Ruth.		G. R. I	G. R. II		G. R. II
146	—	—	9	219,5	500	—	290,3	10000
166	—	—	50	224,6	760	—	307,6	15000
195	—	—	250	230,0	1000	—	321,7	20000
198,6	100	—	—	234,5	—	2000	334,5	25000
202,6	—	500	—	242,1	2000	—	346,0	30000
207,0	200	—	—	255,3	—	4000	349,0	35000
208	—	—	760	260,3	5000	—	364,7	40000
211,0	—	760	—	262,8	—	5000	372,0	45000
212,4	—	800	—	274,6	10000	—	377,5 (T_k)	47450
217,2	—	1000	—					

Analytische Darstellung der Dampfdruckkurve.

Den Ausgangspunkt für die Aufstellung der Dampfdruckgleichung bildet die Clausius-Clapeyronsche Formel

$$(1) \qquad Q = T \cdot \frac{dp}{dT} (v_3 - v_{\text{kond.}}),$$

wo $v_{\text{kond.}}$ das spez. Volumen des Kondensats (also v_1 oder v_2) bedeutet. Bei genügend kleinen Dampfdrucken ($v_3 \gg v_{\text{kond.}}$, $M p v_3 = RT$) geht (1) über in

$$(2) \qquad MQ = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}.$$

In einem Temperaturgebiet, wo die Verdampfungswärme Q als konstant angesehen werden kann, gibt die Integration von (2) und Umrechnung auf dekadische Logarithmen

$$(3) \qquad \log p = -a \cdot \frac{1}{T} + i,$$

d. h. der Logarithmus des Dampfdrucks ist eine lineare Funktion der reziproken Temperatur. Zur Aufstellung einer genaueren Dampfdruckgleichung muß man an (3) anknüpfen, und entweder (3) durch Hinzunahme anderer Potenzen von T zu einem empirisch möglichst gut passenden Ausdruck erweitern, oder auf die theoretische Ursache der Ungenauigkeit von (3) — nämlich auf die Temperaturveränderlichkeit von Q — zurückgreifen, und für $Q = f(T)$ einen integrierbaren Ausdruck suchen.

1. **Empirische Gleichungen.** Die allgemeine, an (3) anknüpfende empirische Dampfdruckgleichung lautet

$$(4) \qquad \log p = i + \frac{A}{T} + \frac{B}{T^2} + \cdots + A' \cdot T + B' \cdot T^2 + \cdots.$$

Das temperaturunabhängige Glied i hängt natürlich von der Druckeinheit (Atm., mm, bar) ab.

In folgender Tabelle 197 sind — im wesentlichen nach der Zusammenstellung von Crommelin[1379]) — die in der Literatur angegebenen Werte der Konstanten i, A, B..., A′, B′... vereinigt.

Tabelle 197.

Empirische Darstellung der Dampfdruckkurve der Edelgase

$$\log p_{mm} = i + A \cdot T^{-1} + B T^{-2} + \cdots + A' T + B' T^2 + + \cdots.$$

	Angegeben von:	Gültigkeitsbereich		i	A	B	C	A′
		Temp. in ⁰	Druck					
He flüss.	Kamerlingh-Onnes, Weber [1355]	1,47 – 5,19⁰ abs.	4,15 mm – 2,26 Atm	4,7290	–7,9780	–0,13628	+4,3634	–
Ne flüss.	Cath, Kamerlingh-Onnes [1373]	24,4 – 44,3⁰ abs.	323 mm – 26,86 Atm	5,69991	–84,380	–	–	+0,01118
Ar fest	Crommelin [1376] *) Crommelin [1379] *)	– 207,6 bis – 189⁰ C	22 – 512 mm	7,6421 7,5741	–371,81 –408,15	–6774,3 –	+280340 –	– –
flüss.	Crommelin [1375] Crommelin [1379]	> – 186⁰ C – 183 bis – 189⁰ C	> 1 Atm. 512 bis – 1026 mm	7,73114 6,9605	–634,391 –356,52	+30769,09 –	–1076464 –	– –
Kr fest	Crommelin [1379] **)	– 189 bis – 169⁰ C	9 – 132,5 mm	7,1770	–525,69	–	–	–
flüss.	Crommelin [1379] **)	– 160 bis – 150⁰ C	386 – 898 mm	6,92387	–489,76	–	–	–
RaEm flüss.	Crommelin [1379] ***)	– 70 bis – 39⁰ C	500 – 2000 mm	7,12128	–895,90	–	–	–

*) Die erste Gleichung von Crommelin [1376]) für den Dampfdruck des festen Argons müßte nach Nernst [1391]) falsch sein. Die neue Gleichung von Crommelin [1379]) beruht auf Dampfdruckmessungen von Born [1377]).

**) Dampfdruckmessungen von Ramsay und Travers [60]).

***) Dampfdruckmessungen von Gray und Ramsay [1360]).

2. **Halbempirische Gleichungen; konventionelle chemische Konstante.** Als „halbempirisch“ können im Vergleich zu (4) diejenige Dampfdruckgleichungen bezeichnet werden, bei denen der Veränderlichkeit von MQ in der Clausius-Clapeyronschen Gleichung statt durch eine einfache Reihenentwicklung durch theoretische Ansätze Rechnung getragen wird. Dieses erfolgt mit Hilfe der Kirchhoffschen Gleichung

$$\frac{dQ}{dT} = c_{p_s} - c_{p_{\text{kond.}}} \tag{5}$$

wo c_{p_s} und $c_{p_{\text{kond.}}}$ die spez. Wärmen des Gases und des Kondensats bedeuten. Die Gleichung (5) ist, genau wie die vereinfachte Clausius-Clapeyronsche Gleichung (2), an den Grenzfall genügend kleiner Drucke gebunden ($v_3 \gg v_2$ bzw. v_1, Gültigkeit der idealen Gasgesetze für den Dampf). Unter diesen Voraussetzungen gilt für die Edelgase

$$\frac{dMQ}{dT} = \frac{5}{2} R - M c_{p_{\text{kond.}}} \tag{6}$$

und es folgt die Dampfdruckgleichung

$$\log p_{\text{Atm}} = -\frac{[MQ]_0}{4{,}571\,T} + 2{,}5 \log T - \int_0^T \frac{dT}{4{,}571\,T^2} \int_0^T M c_{p_{\text{kond.}}}\, dT + i. \tag{7}$$

Für den Fall, daß das Integral $\int_0^T M c_{p_{\text{kond.}}}\, dT$ — also der Gang der spez. Wärme der Flüssigkeit bzw. des festen Körpers bis zum abs. Nullpunkt — empirisch bekannt ist, kann die Gl. (7) unmittelbar benutzt werden (Anwendung auf die Edelgase s. S. 434). Wenn dieses nicht der Fall ist, muß das dritte Glied rechts durch einen Näherungsausdruck ersetzt werden.

Nernst (s. z. B. [1399])) erhielt folgende Näherungsgleichung:

$$\log p_{\text{Atm}} = -\frac{[MQ]_0}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{\varepsilon}{4{,}571} T + \;, \tag{8}$$

d. h. das dritte Glied wurde proportional T gesetzt, unter gleichzeitigem Ersatz des theoretischen Koeffizienten 2,5 beim zweiten Glied durch die empirische, durch Probieren gewonnene Zahl 1,75. Die Konstante j („konventionelle chemische Konstante“) sollte für die beiden Dampfdruckkurven eines Stoffes denselben Wert haben.

Eine Anwendung dieser Formel auf Argon s. bei Born [1377]). Eine andere Näherungsformel hat Cederberg [1398]) aufgestellt. Sie lautet

$$\log p_{\text{Atm}} = -\frac{[MQ]_0}{4{,}571\,T} + 2{,}5 \log T - \frac{\varepsilon}{4{,}571} \cdot T^{\frac{3}{2}} + \log \pi_{\text{Atm}}. \tag{9}$$

Der log des kritischen Drucks π spielt hier die Rolle der „konventionellen chemischen Konstante“. Auch diese Formel wird von Cederberg auf die (Crommelinsche) Dampfdruckkurve des flüssigen Argons angewandt.

Weitere Arbeiten über solche halbempirischen Dampfdruckgleichungen findet man für die Edelgase bei van Laar [1384]), speziell für Helium auch bei Verschaffelt [1385]); eine Modifikation der Gleichung von Verschaffelt ist die Gl. (2) auf S. 427, die von Dana und Kamerlingh-Onnes [1389]) zur Berechnung der Verdampfungswärme benutzt wurde.

Für die Bestimmung der „konventionellen chemischen Konstante" j in Gl. (8) stellt Nernst empirische Hilfsregeln auf, z. B.

$$j = 0{,}14\,a \quad (p \text{ in Atm}). \tag{10}$$

a ist der Troutonsche Koeffizient $\left(a = \frac{MQ}{T} \text{ beim Kochpunkt}\right)$, für den nach Nernst die empirische Beziehung (5a) S. 428 gilt. Es ergeben sich für j bei den Edelgasen folgende Werte:

Tabelle 198.
Nernstsche konventionelle chemische Konstanten der Edelgase (p in Atm.)

	He	Ne	Ar	Kr	X	RaEm
Aus der Dampfdruckkurve nach (8) .	–	–	1,0698*)	–	–	–
Aus dem empirischen Troutonschen Koeffizienten nach (10)	0,69	2,14	2,48	2,60	2,59	2,70

*) Nach Born [1377]).

3. **Dampfdruckgleichungen, die auf dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände beruhen.** Nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände müßte der reduzierte Dampfdruck π eine universelle Funktion der reduzierten Temperatur τ sein. Wenn man die roheste und einfachste empirische Dampfdruckformel (1) verwendet, so müßte

$$\log \pi = f + \frac{\alpha}{\tau} \tag{11}$$

sein; infolge $\pi = 1$ bei $\tau = 1$ wird $f = -\alpha$, also ergibt sich die v. d. Waalssche Dampfdruckformel

$$\log \pi = f\left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \tag{12}$$

In den Grenzen der Gültigkeit der Formel (11) und des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände müßte f eine universelle Konstante sein. In Wirklichkeit ist f von Stoff zu Stoff verschieden, und ändert sich bei jedem Stoff mit der Temperatur. Tabelle 199 zeigt das Verhalten der Größe f bei den

Tabelle 199.
„Konstante" f der van der Waalsschen Dampfdruckgleichung.

He		Ne		Ar		Kr		X		RaEm	
T^0 abs.	f	T^0 abs.	f	T^0 abs.	f	T^0 abs.	f	T^0 abs.	f	T^0 abs.	f
1,47	0,970	15,65	2,114	67,77	2,436	112,8	2,34	*163,6	2,32	202,7	2,29
1,509	1,039	†24,42	2,163	70,88	2,426	*121,3	2,36	183,3	2,35	234,6	2,26
°2,34	1,160	25,60	2,214	75,84	2,381	171,0	2,32	231,5	2,46	290,4	2,25
3,26	1,476	26,43	2,206	81,78	2,336	198,0	2,45	241,3	2,48	334,6	2,17
3,535	1,427	*27,17	2,210	†83,79	2,318	201,6	2,58	250,6	2,48	364,8	2,11
3,97	1,445	27,41	2,211	*87,25	2,313	204,2	2,40	257,5	2,52		
4,215	1,518	29,40	2,210	90,08	2,313	206,5	2,37	273,4	2,78		
*4,29	1,522	31,32	2,229	111,86	2,336						
4,97	1,884	32,84	2,232	132,39	2,415						
5,10	1,787	36,27	2,259	143,26	2,458						
5,15	2,005	39,49	2,318	150,39	2,620						

† = T_{tr}. * = Kp.

Edelgasen; die Zahlen sind der Monographie von van Laar[1289]) entnommen.

Die Tabelle 199 zeigt, wie stark sich Helium vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände entfernt. Das Neon schließt sich eher an Argon als an Helium an.

Die Werte von f wachsen im allgemeinen mit zunehmendem T. Beim Argon sieht man deutlich das Auftreten eines Minimums in der Gegend des normalen Siedepunkts — eine auch sonst beobachtete Erscheinung. Dagegen ist das scheinbare Maximum von f beim Krypton bei etwa 202⁰ abs. unerwartet; v. Laar[1289]), S. 58, erklärt es durch die Ungenauigkeit der kritischen Werte. (T_k ein wenig zu hoch, oder p_k ein wenig zu tief.)

Über den Grenzwert f_k s. bei van Laar[1289]). Weitere Prüfungen der Zustandsgleichungen an den Dampfdruckkurven der Edelgase findet man bei Happel[1318, 1321]) und Rudorf[1320]); Ariès[1380—1382]) wendete die Clausiussche Zustandsgleichung u. a. zur Darstellung der Argon-Dampfdruckkurve an. Vgl. auch Schames[1384 a]).

Henglein[1383]) stellte Beziehungen auf zwischen der Dampfdruckkurve des als Normalsubstanz gewählten Wassers und denen zahlreicher anderer Stoffe (u. a. auch des Kryptons und Xenons, wobei die Messungen von Ramsay und Travers[60]) benutzt wurden). (Verbesserte Ramsay-Youngsche Regel.)

Tripelpunkt und Schmelzkurve.

Von der Schmelzkurve der Edelgase ist meist nur der Tripelpunkt bekannt, d. h. der Schnittpunkt der beiden Dampfdruckkurven, der Schmelzpunkt des Stoffes unter dem Druck ihres eigenen Dampfes. Nur Helium bildet eine Ausnahme.

Helium. Beim Helium ist es nicht gelungen, entlang der Dampfdruckkurve bis zum Tripelpunkt vorzudringen (vgl. S. 149). Es ist aber Keesom[1386]) neuerdings geglückt, durch Erhöhung des äußeren Druckes die Schmelzkurve oberhalb des Tripelpunktes zu erreichen und auf diese Weise festes Helium darzustellen. Die Schmelzkurve konnte im Bereich 1,13⁰—4,21⁰ verfolgt werden; es ergaben sich folgende Schmelzdrucke[1387]).

Tabelle 200.
Schmelzdruck des Heliums in Atm. nach Keesom[1387]).

T⁰ abs.	p (Atm.)	T⁰ abs.	p (Atm.)	T⁰ abs.	p (Atm.)
1,13	25,3	2,04	35,7	3,61	109,0
1,36	26,5	2,40	48,6	4,21	140,5
1,60	27,4	2,72	62,8		
1,83	29,8	3,12	81,5		

Wie man aus Fig. 46 sieht, verläuft die Schmelzkurve *ab* bei sehr tiefen Temperaturen (1—1,5⁰ abs.) fast parallel zur T-Achse. Es sieht also so aus, als ob sie die Dampfdruckkurve *cd* oberhalb des absoluten Nullpunkts gar nicht schneidet, d. h. Helium besitzt keinen Tripelpunkt, die feste Phase ist bei keiner Temperatur unter ihrem eigenen Dampfdruck stabil.

Für die Schmelzkurve paßt nach Tammann[1388]) zwischen 1,13 und 2,50° die Gleichung $T - 1 = \log (p - 24{,}0)$, die für $T = 0$, $p = 24{,}1$ Atm. ergibt. Die Formel kann aber bis zum absoluten Nullpunkt hinunter nicht gelten, da sie zu keiner Entropiegleichheit der beiden Phasen im absoluten Nullpunkt führt, die vom Nernstschen Wärmesatz gefordert wird.

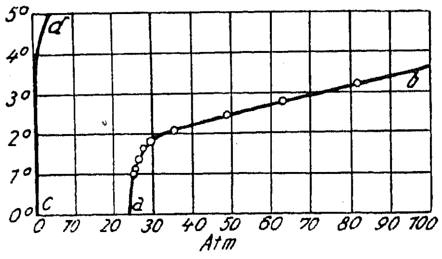


Fig. 46. Dampfdruck- und Schmelzlinie des Heliums.

Das feste Helium ist durchsichtig und homogen; eine Grenzlinie fest-flüssig konnte nicht beobachtet werden, so daß die Verfestigung nur an Verstopfung des Druckrohrs und Widerstand gegen den Rührer festgestellt werden konnte.

Neon. Kamerlingh-Onnes und Crommelin[1306]) bestimmten 1915:

$$T_{tr}\,(\text{Smp.}) = 24{,}42^0 \text{ abs.} = -248{,}67\,^0\text{C bei } p_{tr} = 323{,}5 \text{ mm.}$$

Crommelin und Gibson[1374]) fanden 1927:

$$T_{tr} = 24{,}51^0 \text{ abs.} = -248{,}52\,^0\text{C}$$

Neon hat also im Tripelpunkt bereits einen bedeutenden Dampfdruck.

Argon. Tabelle 201 enthält die Zusammenstellung der Meßergebnisse.

Tabelle 201.

Tripelpunkt (Schmelzpunkt) des Argons (vgl. Tab. 193).

Beobachter	Jahr	T_{tr}		p_{tr} mm
		⁰ abs.	⁰ C	
Olszewski[423])	1895	83,5	− 189,6	–
Ramsay, Travers[60])	1901	85,2	− 187,9	–
Crommelin[1375, 1376])	1913/14	83,79	− 189,30	515,65
Holst, Hamburger[321])	1916	83,81	− 189,28	521,4
Born[1377])	1922	83,93*)	− 189,27	512,17

*) 0° C = 273,20° abs.

Über den Verlauf der Schmelzkurve läßt sich nur voraussagen, daß infolge der Beziehung $\rho_{fest} > \rho_{fl}$ (S. 406) der Schmelzpunkt mit zunehmendem Druck steigen muß.

Krypton und Xenon. Es liegen nur alte Bestimmungen von Ramsay und Travers[60]) vor, die die Verfasser selbst als „angenähert" bezeichnen.

$$\text{Kr: } T_{tr} = 104{,}1^0 \text{ abs.} = -169\,^0\text{C}; \; p_{tr} = 163 \text{ mm.}$$

$$\text{X: } T_{tr} = 133{,}1^0 \text{ abs.} = -140\,^0\text{C}; \; p_{tr} = 89 \text{ mm.}$$

Eine Neubestimmung wäre erwünscht.

Ra-Emanation. Whytlaw-Gray und Ramsay[1360]) fanden, daß die Ra-Emanation bei —71° plötzlich undurchsichtig wird, und hielten diese Temperatur für den Erstarrungspunkt. Nach Paneth und Rabinowitsch[743]) erhält man durch Extrapolation aus den Schmelzpunkten der übrigen Edelgase für die RaEm etwa —120° C. Sie vermuten daher, daß der Schmelzpunkt nicht dem Undurchsichtigwerden der Emanation, sondern der plötzlichen Änderung des Fluoreszenzlichtes entspricht, die Gray und Ramsay bei —118° C beobachteten. Eine direkte Nachprüfung wäre notwendig.

III. Verdampfungs- und Schmelzwärme.

Die Verdampfungswärme der festen und der flüssigen Substanz, $Q_{1,3}$ und $Q_{2,3}$ (wir bezeichnen auch hier die Größen, die sich auf den festen, flüssigen und gasförmigen Zustand beziehen, mit den Indizes 1, 2 und 3) kann entweder

a) unmittelbar kalorimetrisch gemessen, oder

b) nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung aus der Dampfdruckkurve berechnet werden. Andere Berechnungsmethoden, etwa diejenige mit Hilfe der Troutonschen Regel, können keine hohe Genauigkeit beanspruchen.

Die Schmelzwärme $Q_{1,2}$ wird entweder kalorimetrisch bestimmt, oder (für den Tripelpunkt) aus der Differenz von $Q_{1,2}$ und $Q_{2,3}$ berechnet.

Helium. Die direkte Bestimmung der Verdampfungswärme ist neuerdings in Leyden von Dana und Kamerlingh-Onnes[1389]) ausgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Fig. 47 graphisch dargestellt; die Meßpunkte sind mit ⊙ bezeichnet. Das wesentliche — von Kamerlingh-Onnes[1393]) schon 1923 mitgeteilte — Ergebnis besteht im Auftreten eines Maximums von $Q_{2,3}$ bei etwa 3° abs. Ein solches Maximum wurde zuerst von Nernst auf Grund des Abfalls der spez. Wärme von kondensierten Stoffen bei tiefen Temperaturen allgemein gefordert.

Berechnung der Verdampfungswärme aus der Dampfdruckkurve. Für höhere Temperaturen (etwa 2,5—5,2° abs.) benutzten Dana und Kamerlingh-Onnes[1389]) zur Berechnung der Verdampfungswärme die „vollständige", streng gültige Clausius-Clapeyronsche Gleichung (1)

$$Q_{2,3} = T \cdot \frac{dp}{dT}(v_3 - v_2) \tag{1}$$

Für v_3 und v_2 wurden die Zahlen von Mathias, Crommelin, K.-Onnes und Swallow (Tabelle 187, S. 413) eingesetzt; $\frac{dp}{dT}$ wurde aus der Dampfdruckgleichung

$$\log p_{mm} = 2{,}19 - \frac{3{,}1}{T} + 2{,}5 \log T - 0{,}027\, T \tag{2}$$

(s. S. 423) berechnet. Es ergaben sich auf diese Weise die in Fig. 47 mit △ bezeichneten, durch eine ausgezogene Kurve verbundenen Punkte. Für den

normalen Siedepunkt ($T = 4{,}22^0$ abs.) berechnet sich die molekulare Verdampfungswärme zu

$$MQ_{2,3} = 20{,}6 \text{ gcal } (T = 4{,}22^0 \text{ abs.} = Kp)^*.$$

Der Grad der Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Werten ist aus Fig. 47 ersichtlich.

In der Nachbarschaft des absoluten Nullpunktes kann die Clausius-Clapeyronsche Formel in der bekannten vereinfachten Form

$$(3) \qquad MQ_{2,3} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

gebraucht werden. Wenn man in (3) den Ausdruck (2) einsetzt, so ergibt sich

$$(4) \qquad Q_{2,3} = 3{,}5 + 1{,}25\,T - 0{,}03\,T^2.$$

Die aus dieser letzten Gleichung für $0{,}5^0$, 1^0 und $1{,}5^0$ abs. sich ergebenden

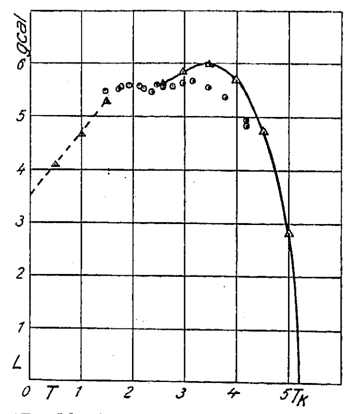


Fig. 47. Verdampfungswärme des Heliums.

Punkte sind in Fig. 47 ebenfalls mit △ bezeichnet und durch eine gestrichelte Linie verbunden.

Die Troutonsche Regel kann, auch in der von Nernst oder de Forcrand[1394]) abgeänderten Form:

$$(5a) \quad MQ_{2,3} = Kp\,(9{,}5 \log Kp - 0{,}007\,Kp) \text{ (Nernst)}$$

$$(5b) \quad MQ_{2,3} = Kp\,(10{,}1 \log Kp - 1{,}5 - 0{,}009\,Kp + 2{,}6 \cdot 10^{-6}\,Kp^2) \text{ (de Forcrand)}$$

beim Helium kaum eine genaue Gültigkeit beanspruchen. Mit $Kp = 4{,}22^0$ abs. ergeben die beiden Formeln:

$$MQ_{2,3} = 24{,}9 \text{ gcal (Trouton-Nernst) und}$$

$$MQ_{2,3} = 20{,}1 \text{ gcal (Trouton-de Forcrand).}$$

Für den Troutonschen Koeffizienten folgt aus dem empirischen Wert

*) de Forcrand[1394]) berechnete $MQ_{2,3} = 19{,}38$ gcal, nach einem umständlichen graphischen Verfahren, aber ohne Berücksichtigung von v_2.

von $M Q_{2,3}$

$$a = \frac{M Q_{2,3}}{K p} = \frac{20,6}{4,22} = 4,9.$$

Neon. Verdampfungswärme des flüssigen Neons. Mathias, Crommelin und Kamerlingh-Onnes[1370]) berechneten $Q_{2,3}$ nach der vollständigen Clausius-Clapeyronschen Gleichung (1), wobei die Werte v_2 von ihnen selbst (S. 414, Tabelle 188) direkt gemessen, diejenigen von v_3 aus der Zustandsgleichung von Kamerlingh-Onnes berechnet wurden. $\frac{dp}{dT}$ wurde durch Differentiation der Neon-Dampfdruckkurve gewonnen, für die die Gleichung

$$\log p_{mm} = -\frac{84,3796}{T} + 5,69991 + 0,0111800\, T$$

(s. S. 422) angenommen wurde. Folgende Tabelle 202 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 202.
Verdampfungswärme des Neons.
$T = t + 273,09. \quad M = 20,2$

T^0 abs.	$Q_{2,3}$ gcal	$M Q_{2,3}$ gcal	T^0 abs.	$Q_{2,3}$ gcal	$M Q_{2,3}$ gcal
25,17	21,36	431,47	36,05	16,23	327,85
26,15	20,96	423,39	37,83	14,87	300,37
27,15	20,56	415,31	39,08	13,69	276,54
30,13	19,34	390,67	41,065	11,26	227,45
33,09	17,97	362,99	43,02	7,49	151,30

Für $Q_{2,3}$ als Funktion der Temperatur ergibt sich die empirische Gleichung

$$(Q_{2,3})^2 = 43,56922\,(T_k - T) - 1,744347\,(T_k - T)^2 + 0,0371203\,(T_k - T)^3.$$

Für den normalen Siedepunkt ($T = 27,17^0$ abs.) führt diese Formel zu:

$$M Q_{2,3} = 415,15 \text{ gcal } (T = 27,17^0 \text{ abs.} = K p)$$

und für den Tripelpunkt zu:

$$M Q_{2,3} = 438,22 \text{ gcal } (T = 24,4^0 \text{ abs.} = T_{tr}).$$

Die Verdampfungswärme nimmt im ganzen untersuchten Gebiet mit der Temperatur ab.

Zum Vergleich kann die Zahl dienen, die sich aus der Trouton-Nernstschen bzw. Trouton-de Forcrandschen Gleichung (5a) bzw. (5b) mit $K p = 27,17^0$ abs. berechnet. Es ergibt sich:

$$M Q_{2,3} = 365 \text{ gcal (Trouton-Nernst)}$$

$$M Q_{2,3} = 346 \text{ gcal (Trouton-de Forcrand)}.$$

Umgekehrt folgt aus dem $M Q_{2,3}$-Wert nach Clausius-Clapeyron für den Troutonschen Koeffizienten der Wert.

$$a = \frac{M Q_{2,3}}{K p} = 15,3.$$

Verdampfungswärme des festen Neons. Für diese liegen noch keine Beobachtungen vor; die notwendigen Dampfdruckdaten sind neuerdings von Crommelin und Gibson[1374]) bestimmt worden (Tabelle 192).

Schmelzwärme. Narbutt[1395]) nimmt an, daß der Quotient $b = \frac{M Q_{1,2}}{T_{tr}}$ innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems konstant bleibt (Analogie zur Troutonschen Regel). Aus der Euckenschen Schmelzwärme des Argons folgt für die Edelgasreihe $b = 3{,}2$. Für Neon berechnet sich danach

$$M Q_{1,2} = 80 \text{ gcal}.$$

Argon. Verdampfungswärme des flüssigen Argons: a) Direkte Bestimmung. Eucken[1351]) fand für eine dicht oberhalb des normalen Siedepunkts ($87{,}5^0$ abs.) liegende Temperatur

$$Q_{2,3} = 37{,}6 \text{ gcal}; \qquad MQ_{2,3} = 1501 \text{ gcal}.$$

Die Einzelwerte waren 1520, 1488, 1500, 1500, 1499 gcal.

b) Berechnung aus der Dampfdruckkurve. Die ersten Zahlen wurden von Happel[1318, 1321]) und Rudorf[1320]) nach der vereinfachten Clausius-Clapeyronschen Gleichung aus den Dampfdruckmessungen von Ramsay und Travers[60]) berechnet. Sie brauchen hier nicht angeführt werden (s. Ramsay und Rudorf[B]), S. 222), da neuere und viel genauere Messungen vorliegen.

In Leyden wurden die notwendigen Dampfdrucke von Crommelin[1375]) und die Dichten v_3 und v_2 von Mathias, Crommelin und Kamerlingh-Onnes[1366]) (s. Tabelle 189 und 193) im Jahre 1913 bestimmt. Folgende Tabelle 203 enthält die Ergebnisse der auf Grund dieser Daten ausgeführten Berechnung von Mathias, Crommelin und Kamerlingh-Onnes[1392]).

Tabelle 203.

Verdampfungswärme des flüssigen Argons nach Leydener Messungen.

T^0 abs.	$Q_{2,3}$ gcal	$M Q_{2,3}$ gcal	T^0 abs.	$Q_{2,3}$ gcal	$M Q_{2,3}$ gcal
89,94	38,15	1525	132,85	24,73	989
97,70	36,50	1460	137,58	21,74	869
111,86	33,02	1320	141,55	18,53	781
122,33	29,62	1184	147,92	10,50	420

$\frac{dp}{dT}$ wurde nach der von Crommelin angegebenen Gleichung (S. 422)

$$\log p_{Atm} = 4{,}85033 - \frac{634{,}391}{T} + \frac{30769{,}09}{T^2} - \frac{1076464}{T^3}$$

berechnet. Für $Q_{2,3}$ als Funktion der Temperatur ergab sich die empirische Gleichung:

$$(Q_{2,3})^2 = 41{,}59246\,(T_k - T) - 0{,}448963\,(T_k - T)^2 + 0{,}0026163\,(T_k - T)^3.$$

Durch Extrapolation auf den normalen Siedepunkt Kp und den Tripelpunkt T_{tr} ergibt sich

$$M\,Q_{2,3} = 1543 \text{ gcal} \quad (T = 87{,}25^0 = Kp),$$

$$M\,Q_{2,3} = 1573 \text{ gcal} \quad (T = 83{,}79^0 = T_{tr}).$$

Dieselben Dampfdruckwerte von Crommelin verwendete 1916 Nernst[1391]) um die Verdampfungswärme zu berechnen. Statt die empirischen Werte von v_2 und v_3 zu benutzen, vernachlässigte er v_2 und setzte für v_3 die aus der Zustandsgleichung von D. Berthelot folgenden Werte. Die Einzelwerte von $M\,Q_{2,3}$ wurden dann so ausgeglichen, daß ihr Temperaturgang mit der Euckenschen Differenz $Mc_{p_3} - Mc_{p_2}$ übereinstimmte $\left(\frac{dQ_{2,3}}{dT} = c_{p_3} - c_{p_2}\right)$. Es ergab sich schließlich folgender Wert

$$M\,Q_{2,3} = 1559 \text{ gcal} \quad (T = 83{,}79^0 = T_{tr}),$$

also um etwa 14 gcal kleiner als nach den Leydener Berechnungen.

Neuerdings hat Born[1377]) auf Nernsts Veranlassung die Dampfdruckkurve des Argons neu ausgemessen (Resultate s. Tabelle 193). Diese Werte wurden von Born nach dem soeben beschriebenen Nernstschen Verfahren zur Berechnung von $M\,Q_{2,3}$ verwandt. Folgende Tabelle 204 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 204.

Verdampfungswärme des flüssigen Argons nach Messungen von Born[1377]).

T^0 abs.	p in Atm.	$M\,Q_{2,3}$ nach Gl. (3) gcal	$M\,Q_{2,3}$ dass. ausgegl. gcal	$M\,Q_{2,3}$ korr. nach der Berthelotschen Zustandsgleichung
83,93 (T_{tr})	0,6739	1632	1628	1571 (T_{tr})
84,93	7564	1613	1626	—
85,39	7955	1628	1623	—
86,08	8582	1625	1620	—
87,31	9818	1616	1617	1544 ($T = 87{,}5 = K_p$)
89,28	1,207	1609	1614	—
90,07	1,307			—

Aus der Regel von Trouton (Gl. (5a) und (5b) S. 428) ergibt sich für den Siedepunkt

$$M\,Q_{2,3} = 1562 \text{ gcal (Trouton-Nernst)},$$

$$M\,Q_{2,3} = 1562 \text{ gcal (Trouton-de Forcrand)}.$$

Umgekehrt ergibt sich mit $M\,Q_{2,3} = 1544$ für den Troutonschen Koeffizienten

$$a = \frac{1544}{87{,}5} = 17{,}6\,.$$

Folgende Tabelle 205 gibt den Vergleich der auf verschiedene Weise bestimmten Werte von $M\,Q_{2,3}$ im Tripelpunkt und beim normalen Siedepunkt.

Tabelle 205.

Verdampfungswärme des Argons $M Q_{2,3}$ nach verschiedenen Bestimmungen, in gcal/Mol.

	Kalorimetr. (Eucken)	nach Clausius-Clapeyron		nach Trouton-Nernst
		Leyden	Born	
Im Tripelpunkt	1525*)	1573	1571	—
Beim normalen Siedepunkt	1501	1543	1544	1562

*) Ber. von Nernst [1391]) aus $M Q_{2,3}$ beim Siedepunkt.

Verdampfungswärme des festen Argons. Die aus den Dampfdruckmessungen von Crommelin [1376]) nach der vereinfachten Clausius-Clapeyronschen Gl. (3) berechneten $M Q_{1,3}$-Werte zeigten im Temperaturgebiet 68—83° abs. eine Zunahme mit wachsender Temperatur. Nach der Kirchhoffschen Gleichung (5), S. 423,

$$\frac{dQ}{dT} = c_{p_3} - c_{p_1}$$

kann ein solches Verhalten erst dann eintreten, wenn die spez. Wärme des festen Stoffes (c_{p_1}) kleiner wird als diejenige des Gases (c_{p_3}). Für Argon ist $M c_{p_3} = \text{const.} = \frac{5}{2} R$ (S. 347). Der Vergleich mit den von Eucken [1351]) bestimmten Werten von $M c_{p_1}$ (Tabelle 183, S. 408) zeigt, daß $M c_{p_1}$ erst bei $T < 35^0$ abs. kleiner als 5 gcal wird. Nernst [1391]) lehnte daher die Crommelinsche Dampfdruckkurve des festen Argons als offenbar durch ungenügende Gasreinheit (Ne-Beimengung?) verfälscht ab (vgl. S. 418). Er berechnete $M Q_{1,3}$ beim Tripelpunkt aus dem von ihm (s. oben) extrapolierten Wert von $M Q_{2,3}$**) und dem Euckenschen experimentellen Wert der Schmelzwärme des Argons $M Q_{1,2}$ (s. unten) zu

$$M Q_{1,3} = M Q_{2,3} + M Q_{1,2} = 1559 + 268 = 1827 \text{ gcal} \quad (T = 83{,}79^0 \text{ abs.} = T_{tr}).$$

(Aus der ungenauen Crommelinschen Dampfdruckkurve berechnete Nernst für dieselbe Temperatur $M Q_{1,3} = 1819$ gcal.)

Schließlich folgen aus den neuen Messungen Borns [1377]) am besonders sorgfältig gereinigten Argon die in Tabelle 206 angeführten Zahlen.

Erst die mit Hilfe der Euckenschen spezifischen Wärme des festen Argons „ausgeglichenen" Werte von $M Q_{1,3}$ zeigen bei Born den „richtigen" Temperaturgang (Zunahme der Verdampfungswärme mit abnehmender Temperatur). Die thermodynamisch wichtige Größe der molekularen Verdampfungswärme im Tripelpunkt ergibt sich nach Tabelle 206 durch Extrapolation zu

$$M Q_{1,3} = 1830 \text{ gcal} \quad (T = 83{,}93^0 \text{ abs.} = T_{tr}).$$

**) Auch dieser Wert beruht nach Obigem auf den Dampfdruckmessungen von Crommelin; jedoch werden die Messungen im Gebiet größerer Drucke (flüssiges Argon) durch geringe Beimengungen weniger stark verfälscht als im Gebiet kleiner Drucke (festes Argon).

Tabelle 206.

Verdampfungswärme des festen Argons $Q_{1,3}$ nach Born.
$T = t + 273{,}20.$ $M = 39{,}88.$

T^0 abs.	p in Atm.	Molekulare Verdampfungswärme $M\,Q_{1,3}$ in gcal			
		nach (3)	dass. ausgeglichen		dass. korr. nach der Zustandsgl. v. D. Berthelot.
			T^0 abs.	$M\,Q_{2,3}$	
65,49	0,02824	1889	–	–	–
69,43	0,06321	1910	67,8	1893	1885
70,49	0,07787	1914	–	–	–
73,93	0,14721	1881	–	–	–
75,50	0,1921	1874	75,3	1888	1860
77,48	0,2640	1872	–	–	–
80,60	0,4227	1882	–	–	–
81,42	0,4756	1889	82,2	1884	1836
83,93 (T_{tr})	0,6739		83,93 (T_{tr})	–	extrap. 1830

Schmelzwärme des Argons. Die Schmelzwärme ist von Eucken[1351]) direkt gemessen worden, kann aber auch als Differenz der beiden Verdampfungswärmen im Tripelpunkt

$$M\,Q_{1,2} = M\,Q_{1,3} - M\,Q_{2,3} \quad (T = T_{tr})$$

berechnet werden.

Tabelle 207.

Schmelzwärme des Argons $M\,Q_{1,2}$ im Tripelpunkt in gcal/Mol.

	$M\,Q_{1,3}$	$M\,Q_{2,3}$	$M\,Q_{1,2}$
Eucken[1351]) gemessen	–	–	268
Crommelin[1375, 1376])*)	1819	1573	246
Born[1377])	1830	1571	259

*) Ber. von Nernst[1391]).

Krypton, Xenon, Ra-Emanation. Bei den drei schweren Edelgasen liegen keine direkten kalorimetrischen Messungen vor; die Dampfdruckkurven wurden nur einmal — von Ramsay und Travers[60]) bzw. Gray und Ramsay[1360, 1361]) bestimmt. Nur beim Xenon hat man noch Messungen des Dampfdruckes von Patterson, Cripps und Gray[1365]), die auch die Dichten der koexistierenden Phasen bestimmt haben. Die Berechnung der Verdampfungswärme ist aber auch beim Xenon bis jetzt nur nach der einfachen Clausius-Clapeyronschen Gleichung (3) und nur für den normalen Siedepunkt durchgeführt worden. Der Unterschied zwischen den einzelnen berechneten $M\,Q_{2,3}$-Werten beruht auf verschiedenen Methoden zur Ermittlung von $\frac{dp}{dT}$. Zum Vergleich können noch die nach der Trouton-Nernstschen Beziehung aus der Siedetemperatur berechneten

$MQ_{2,3}$-Werte herangezogen werden. Die Berechnungen selbst wurden von Rudorf[1320]) und Henglein[1383]) für die inaktiven Edelgase und von Rudorf[1390]) für die Emanation durchgeführt. Wir geben die Werte in Tabelle 208 nach einer Neuberechnung im Buch von Ramsay und Rudorf[B]), S. 48 und 372.

Tabelle 208.

Verdampfungswärme der schweren Edelgase nach Ramsay und Rudorf[B]) und Henglein[1383]). $Q_{2,3}$ in gcal.

Berechnungsart	Kr	X	Em
Gl. (3). $\frac{dp}{dT}$ nach der Gl. (11), S. 424 von v. d. Waals	27,39	23,32	17,67
id., $\frac{dp}{dT}$ nach der Gleichung von Keindorff	27,24	22,49	–
Gl. (5a), S. 428 von Trouton-Nernst	27,67	25,36	19,7*)
Gl. (5b), S. 428 von Trouton-de Forcrand	27,04	24,62	19,11
nach Henglein[1383])**)	28,7	24,7	–
Mittelwert $Q_{2,3}$ =	28	24	19
$MQ_{2,3}$ =	2300	3100	4200

*) Im Original irrtümlich 18,7 angegeben.
**) mit Hilfe der erweiterten Ramsay-Youngschen Regel berechnet.

Für den Troutonschen Koeffizienten ergeben sich die Werte bei **Kr**: $a = \frac{2300}{121} = 19{,}0$; bei **X**: $a = \frac{3100}{166} = 18{,}7$; bei **RaEm**: $a = \frac{4200}{211} = 19{,}9$.

Für die Schmelzwärme der schweren Edelgase berechnet Narbutt[1395]) aus der Beziehung $MQ_{1,2} = 3{,}2\,T_{tr}$ (S. 430).

	Kr	X	RaEm	
$MQ_{1,2}$ =	330	430	650	gcal.

V. Die wahren chemischen Konstanten.

Die thermodynamische Dampfdruckformel.

Für das Gebiet kleiner Dampfdrucke (also z. B. für das Gleichgewicht fest-gasförmig) gilt mit hoher Annäherung die vereinfachte Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$MQ_{1,3} = RT^2 \frac{d\ln p}{dT} \tag{1}$$

sowie die ebenso vereinfachte Kirchhoffsche Gleichung

$$\frac{d(MQ_{1,3})}{dT} = M(c_{p_3} - c_{p_1}), \tag{2}$$

also

$$[MQ_{1,3}]_T = [MQ_{1,3}]_0 + M\int_0^T (c_{p_3} - c_{p_1})\,dT. \tag{3}$$

Durch Einsetzen von (3) in (1) und Integration folgt die bekannte thermodynamische Dampfdruckgleichung

$$(4) \qquad \log p_{Atm} = -\frac{[M Q_{1,3}]_0}{4{,}571\, T} + M \int \frac{\int_0^T (c_{p_3} - c_{p_1})\, d\,T}{R\,T^2}\, d\,T + i\,.$$

Für die Edelgase kann $M c_{p_3} = \frac{5}{2} R$ gesetzt werden. Es folgt dann

$$(5) \qquad \log p_{Atm} = -\frac{[M Q_{1,3}]_0}{4{,}571\, T} + \frac{5}{2} \log T - \frac{1}{4{,}571} \int_0^T \frac{d\,T}{T^2} \int_0^T M c_{p_1}\, d\,T + i$$

wo i die „wahre chemische Konstante" ist. Wenn ein Wert von $M Q_{1,3}$ für irgendeine Temperatur (z. B. für den Tripelpunkt), sowie der Temperaturverlauf von c_{p_1} bekannt ist, so folgt aus (3) (mit $M c_{p_3} = \text{const.} = \frac{5}{2} R$) die „Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt" $(M Q_{1,3})_0$ und daraufhin aus (5) mit Hilfe des zugehörigen Dampfdruckes p die chemische Konstante i.

Empirische Bestimmung der chemischen Konstanten.

Die notwendigen Daten lagen bis zuletzt von den Edelgasen nur beim Argon vor, dessen Molwärme im festen Zustand nach Eucken[1351]) durch die Debyesche Funktion mit der „charakteristischen Temperatur" $\theta = 85$ (S. 408) darstellbar ist. Nernst[1391]) (s. a. [1399]), S. 147) führte zuerst die Berechnung von i nach (3) und (5) mit Hilfe der von ihm aus den Crommelinschen Dampfdruckmessungen errechneten Werten

$$[M Q_{1,3}]_0 = 1825 \text{ gcal},$$
$$p = 0{,}32 \text{ Atm bei } T = 78{,}5^0$$

aus und erhielt

$$i_{Ar} = 0{,}75 \mp 0{,}06 \qquad (p \text{ in Atm}).$$

Born[1377]) wiederholte die Rechnung mit seinen eigenen Werten:

$$[M Q_{1,3}]_0 = 1835 \text{ gcal},$$
$$p = 0{,}314 \text{ Atm bei } T = 78{,}6^0;$$

es ergab sich

$$i = +0{,}79 \mp 0{,}04 \qquad (p \text{ in Atm}).$$

Über die experimentelle Bestimmung der Entropie der gasförmigen Edelgase (für He und Ar) siehe noch die Arbeiten von Lewis und Gibson[1399 a]) und Lewis, Gibson und Latimer[1399 b]).

Beim Neon versuchte Sackur[1396]) unter Annahme einer konstanten Verdampfungswärme aus den zwei damals allein vorliegenden Dampfdruckmessungen an festem Neon (Travers und Jaquerod, s. S. 417) $[M Q_{1,3}]_0$ und i zu berechnen. Die Berechnung ist schon wegen der durch spätere Messungen (Tabelle 192) erwiesenen Unzuverlässigkeit der benutzten Dampfdrucke nicht mehr gültig. Beim Argon führte Sackur[1397]) die Berechnung von i auf Grund der Dampfdruckmessungen von Ramsay und Travers[60]) durch, wobei er die spezifische Wärme des festen Argons durch die Gleichung von Nernst und Lindemann ausdrückte; da

direkte Messungen von Eucken damals noch nicht vorlagen, mußte die Eigenfrequenz ν nach Lindemann aus dem Schmelzpunkt und der Dichte der festen Phase berechnet werden. Sackur erhielt auf diese Weise $i_{Ar} = 0{,}40$; jedoch ist dieser Wert viel weniger genau als die oben angeführten Berechnungen von Nernst[1391]) und Born[1377]), die zuverlässige Dampfdrucke und die Euckenschen empirischen spezifischen Wärmen zur Verfügung hatten.

Theoretische Berechnung der chemischen Konstante.

Auf die Quantentheorie des einatomigen idealen Gases, die zur theoretischen Ableitung der Größe der wahren chemischen Konstanten i führt, kann hier nicht eingegangen werden. Bekanntlich haben zuerst Sackur, Stern und Tetrode abgeleitet, daß i eine Funktion des Molekulargewichts sein muß, von der Form

$$i = a + \tfrac{3}{2} \log M = -1{,}59 + \tfrac{3}{2} \log M; \tag{6}$$

a ist eine aus den universellen Konstanten N_L, R und h berechenbare Größe, für deren Zahlenwert man — 1,59 findet. Für die Edelgase ergeben sich aus (6) folgende theoretische Werte der wahren chemischen Konstante:

Tabelle 209.

Wahre chemische Konstante der Edelgase i.

$\log_{10} p_{Atm} = f(T) + i.$

	He	Ne	Ar	Kr	X	RaEm
Direkt bestimmt[1377])	—	—	+ 0,79	—	—	
Theor. berechnet nach (6)	— 0,69	+ 0,37	+ 0,81	+ 1,29	+ 1,58	+ 1,93

Man findet beim Argon eine gute Übereinstimmung des theoretischen Wertes mit dem empirischen. Bei zahlreichen Metallen sind aber Abweichungen der beiden Werte mit Sicherheit nachgewiesen worden (s. Simon[1399 c])).

Über die theoretische Berechnung der Entropie sämtlicher einatomiger Elemente siehe auch Lewis, Gibson und Latimer[1399 b]).

6. Hydratbildung, Löslichkeit, Adsorption.

Im vorigen Kapitel sind die Eigenschaften besprochen, die auf der Wirkung der van der Waalsschen Kräfte zwischen gleichartigen Molekeln beruhen. Es folgen jetzt die Eigenschaften, die aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Betätigung derselben Kräfte gegenüber fremden Atomen zurückzuführen sind. Es gehört hierher die Bildung von stöchiometrisch definierten „Nebenvalenz"-Verbindungen, Auflösung in nicht-dissoziierenden Lösungsmitteln und Adsorption an festen Körpern.

Da bei allen diesen Erscheinungen dieselben Kräfte in Wirkung treten, so ist zu erwarten, daß sie symbat verlaufen werden. Als Maß für die Intensität der van der Waalsschen Kräfte kann die Flüchtigkeit gelten. Es entspricht danach das Neon etwa dem Wasserstoff, das Argon dem Sauerstoff oder Stickstoff, das Krypton und Xenon etwa dem Chlor.

I. Hydratbildung.

Beim Chlor, Brom, Schwefelwasserstoff und vielen andern Gasen sind feste Hydrate bekannt. Es ist demnach zu erwarten, daß auch die schweren Edelgase relativ stabile Hydrate bilden werden.

Villard[1400]) hat tatsächlich schon 1896 ein Argonhydrat darstellen können. Er beobachtete, daß Argon in einem Cailletetschen Druckapparat auf 150 Atm. bei 0° in Anwesenheit von einem Stückchen Eis komprimiert, durchsichtige Kristalle bildet. Villard gab für die Dissoziationsspannung des Hydrats, „ca. 105 Atm. bei etwa 0°" und 210 Atm. bei +8° an. Später wurde das Argonhydrat von de Forcrand[1402]) auf gleiche Weise erhalten; er fand den Dissoziationsdruck zu 98,5 Atm. bei +0,2°.

Gleichzeitig entdeckte de Forcrand[1402]) das Kryptonhydrat, später[1403]) auch das Xenonhydrat. Das Kryptonhydrat entstand beim Zusammendrücken von 4—5 ccm reinen Kryptons mit Eisspuren in einem Cailletetschen Apparat. Das Kr-Hydrat ist bis +12,5° unter Druck beständig; bei 13° zerfällt es aber, auch wenn der Druck 100 Atm. beträgt („kritische Dissoziationstemperatur"). Das Xenonhydrat ist bei 0° schon dicht oberhalb 1 Atm. beständig und unbegrenzt haltbar; die „kritische Dissoziationstemperatur" beträgt +24°. Beim Neon ging de Forcrand[1403]) bis 260 Atm. (bei 0°), ohne daß sich Spuren einer Verbindung gezeigt hätten.

Folgende Tabelle 210 enthält die von de Forcrand gemessenen Dissoziationsdrucke, sowie die nach Clausius-Clapeyron berechneten molekularen Bildungswärmen Q (die sich natürlich auf die Bildung des Hydrats aus Gas und flüssigem Wasser beziehen).

Tabelle 210.

Dissoziationsdrucke p und Bildungswärme Q der Edelgashydrate.

	t^0 C (beobachtet)	p in Atm. (beobachtet)	t^0 C (interpoliert)	p in Atm. (interpoliert)	Q kcal		t^0 C	p in Atm	Q kcal
Ar	+ 0,2	98,5			14,885	X	+ 1,4	1,45	17,164
	+ 8	210*)					5	2,175	16,504
Kr	0	14,5	0	14,50			8	2,987	18,290
			2	17,78	15,292		10	3,76	17,804
	+ 4,8	23,5	4	21,38	13,953		12	4,69	19,507
			6	26,00	15,100		14	5,955	18,852
			8	30,91	13,547		16	7,500	19,360
	+10,3°	38,7	10	37,58	15,525		18	9,444	19,512
	+12,5°	47,5	12	45,19	14,879		20	11,89	17,132
							22	14,50	18,534
							23,5	17,00	

*) Nach Villard[1400].

de Forcrand berechnete die Zusammensetzung der Hydrate auf folgende Weise: zuerst bestimmte er durch Extrapolation die Temperatur T_1, bei der $p = 1$ Atm. wird. Dann setzte er die von ihm in Analogie zur Troutonschen Regel aufgestellte Gleichung

$$Q' = 0{,}03 \cdot T_1 \text{ kcal}$$

an, wo Q' die molekulare Bildungswärme aus Gas und festem Wasser bedeutet. Die Differenz $Q - Q'$ muß dann gleich der Schmelzwärme des im Hydrat enthaltenen Wassers sein; $n = \frac{Q - Q'}{q}$ (q = molekulare Schmelzwärme des Wassers) gibt also die Anzahl der Wassermolekeln im Hydrat an. Die Berechnung wurde schon 1903 für Ar-Hydrat auf Grund der Messungen von Villard ausgeführt[1401]), und neuerdings[1402, 1403]) auf die eigenen Messungen de Forcrands angewandt. Folgende Tabelle 211 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 211.

Bildungswärme und Zusammensetzung der Edelgashydrate.

	Ar	Kr	X
Q (Mittelwert) =	14,885 kcal	14,712 kcal	18,266 kcal
T_1 =	230,8° abs.	248,2° abs.	271,87° abs.
$Q' = 0{,}03\, T_1$ =	7,014 kcal	7,446 kcal	8,156 kcal
$n = \frac{Q - Q'}{1{,}44}$	5,50	5,08	6,6

Es sind also die wahrscheinlichsten Formeln:

$$Ar \cdot 5 \text{ (oder 6) } H_2O \qquad Kr \cdot 5\, H_2O \qquad X \cdot 6 \text{ (oder 7) } H_2O.$$

Die Zusammensetzung und Stabilität der Edelgashydrate entspricht durchaus derjenigen der Hydrate der gleich-flüchtigen mehratomigen Gase.

Tammann und Krige[1404]) rechneten aus, ob in den kalten oberen Schichten der Troposphäre bei den dort herrschenden Partialdrucken von CO_2, Ar und Kr eine Hydratbildung stattfinden kann, und kamen zu einem negativen Ergebnis.

II. Löslichkeit.

Alle Edelgase sind in Wasser merklich löslich; viel stärker ist die Löslichkeit in manchen organischen Lösungsmitteln. Die Löslichkeit wächst ganz allgemein vom He zur Em. Am meisten hat man sich mit der Löslichkeit der Emanation beschäftigt, während bei inaktiven Edelgasen nur wenige Meßreihen vorliegen.

Bei den inaktiven Edelgasen drücken wir im folgenden die Löslichkeit meist mit Konen durch die Größe

(1) $$L_M = \frac{V}{M_L} \cdot \frac{760}{p}$$ oder mit Bunsen durch

(1a) $$L_V = \frac{V}{V_L} \cdot \frac{760}{p}$$

aus, wo V das beim Druck p absorbierte, unter Normalbedingungen gemessene Gasvolumen und M_L bzw. V_L die Masse bzw. Volumen des Lösungsmittels bedeuten. Aus dem Henryschen Gesetz folgt, daß L_M und L_V unabhängig vom Druck sein müssen.

Bei der Emanation wird in den meisten Fällen statt L der Ostwaldsche Verteilungskoeffizient λ angegeben:

(2) $$\lambda = L_M (1 + \alpha t) \rho_t = L_V (1 + \alpha t),$$

wo ρ_t die Dichte des Lösungsmittels bei der Temperatur t und α den Ausdehnungskoeffizienten des Gases bedeutet. (λ ist also das Verhältnis der Gasmenge in 1 ccm Lösungsmittel zu derjenigen in 1 ccm Gasraum über der Flüssigkeit.)

Löslichkeit in Wasser.

1. **Inaktive Edelgase.** Außer den ersten Angaben von Rayleigh und Ramsay[4]), Ramsay, Collie und Travers[56]) und Regnard und Schloesing[632c]) liegen Meßreihen von Estreicher[1405]), Winkler[1406]), v. Antropoff[1407, 1408]), Cady, Elsey und Berger[1409]) und Valentiner[1410, 1426, 1428]) vor. Tabelle 212 enthält die wesentlichen Ergebnisse.

Die unter „V beob." angeführten Zahlen sind nur beim He-Ne-Gemisch Neubestimmungen; im übrigen sind es die Zahlen von Cady, Elsey und Berger (He), v. Antropoff (Kr, X), Estreicher (Ar) und Ramstedt (RaEm), nach Gleichung (2) von L_V bzw. L_M auf λ umgerechnet. Die Betrachtung der Tabelle 212 führt im einzelnen zu folgenden Ergebnissen:

Helium. Die Löslichkeit nimmt nach Estreicher von 25° an mit der Temperatur zu, nach v. Antropoff findet die Löslichkeitszunahme im ganzen Gebiet zwischen 0° und 60° statt; Cady, Elsey und Berger fanden dagegen in demselben Gebiet eine ständige Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur. Dasselbe glaubt Valentiner[1428]) aus seinen

Tabelle 212.
Löslichkeit der Edelgase in Wasser.

t^0 C	Helium					He/Ne-Gemisch		Neon	
	E $L_V \cdot 10^4$	A II $L_M \cdot 10^4$	CEB $L_V \cdot 10^4$	V beob. $\lambda \cdot 10^4$	V ber. $\lambda \cdot 10^4$	V beob. $\lambda \cdot 10^4$	V ber. $\lambda \cdot 10^4$	A I $L_M \cdot 10^4$	V ber. $\lambda \cdot 10^4$
0	150	96,7	–	95,0	95,2	21_0	18_0	114	212
2	–	–	93,6	–	–	–	–	–	–
5	146	–	–	–	–	–	–	118	–
10	144,2	99,1	89,5	89,6	89,6	–	–	–	184
15	139,6	–	–	–	–	15_0 *)	15_0 *)	–	–
20	138,6	99,6	–	87,0	85,3	–	–	147	165
25	137,1	–	86,0	–	–	–	–	–	–
30	138,2	100,7	81,8	81,8	82,0	–	–	158	151
35	138,0	–	–	–	–	–	–	–	–
40	138,7	102,9	–	–	79,5	–	–	203 **)	141
45	140,3	–	–	–	–	10_0	12_0	–	–
50	140,4	108,0	–	–	77,8	–	–	317 **)	134
60	–	–	–	–	76,7	–	–	–	130
70	–	–	–	–	76,1	–	–	–	128
80	–	–	–	–	75,8	–	–	–	127

t^0 C	Argon				Krypton				
	E ***) $L_V \cdot 10^4$	W $L_V \cdot 10^4$	V beob. $\lambda \cdot 10^4$	V ber. $\lambda \cdot 10^4$	A I (a) $L_M \cdot 10^4$	A I (b) $L_M \cdot 10^4$	A II $L_M \cdot 10^4$	V beob. $\lambda \cdot 10^4$	V ber. $\lambda \cdot 10^4$
0	578,0	53_0	578	573	1249	1166	1105	1105	1105
5	508,0	–	–	–	–	–	–	–	–
10	432,5	42_0	469	472	965	438	810	840	840
15	409,9	–	–	–	–	–	–	–	–
20	379,0	35_0	400	404	788	379	626	670	673
25	347,0	–	–	–	–	–	–	–	–
30	325,6	30_0	361	357	762	348	511	565	565
35	305,3	–	–	–	–	–	–	–	–
40	286,5	27_0	326	325	740	338	433	493	494
45	273,1	–	–	–	–	–	–	–	–
50	256,7	–	301	303	823	343	383	448	447
60	–	–	–	290	–	–	357	–	418
70	–	–	–	282	–	–	–	–	403
80	–	–	–	280	–	–	–	–	398

t^0 C	Xenon				Ra-Emanation †)	
	A I $L_M \cdot 10^4$	A II $L_M \cdot 10^4$	V beob. $\lambda \cdot 10^4$	V ber. $\lambda \cdot 10^4$	V beob. $\lambda \cdot 10^4$	V ber. $\lambda \cdot 10^4$
0	2189	242_0	242_0	242_0	510_0	515_0
10	1500	174_0	180_0	174_0	350_0	347_0
20	1109	123_0	132_0	133_0	255_0	252_0
30	900	98_0	108_0	108_0	200_0	196_0
40	812	82_0	93_0	92_0	160_0	161_0
50	872	73_0	85_0	83_0	140_0	140_0
60	–	–	–	77_0	127_0	128_0
70	–	–	–	73_0	118_0	121_0
80	–	–	–	72_0	112_0	119_0

E = Estreicher[1405]; A I = v. Antropoff[1407]; A II = v. Antropoff[1408]; CEB = Cady, Elsey, Berger[1409]; V = Valentiner[1428]; W = Winkler[1406].

*) 17°. **) Eine Nachprüfung ergab 1919: 217 und 322. ***) Die von v. Antropoff[1407]) an diesen Zahlen zuerst angebrachte Korrektur war irrtümlich, und muß nach [1408]) fortfallen.
†) Vgl. ausführlich in Tabelle 213.

Messungen an He-Ne-Gemisch schließen zu dürfen. Die Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Heliums scheint also experimentell noch offen zu sein. Absolut ist jedenfalls Helium das am wenigsten lösliche aller Gase.

Neon. Auch beim Neon fand v. Antropoff eine dauernde Löslichkeitszunahme zwischen 0^0 und 50^0; dagegen schließt Valentiner[1426, 1428]) aus Messungen am He/Ne-Gemisch auf eine dauernde Abnahme der Löslichkeit in diesem Gebiet. Eine experimentelle Nachprüfung wäre also auch hier erwünscht.

Argon. Zwischen 0^0 und 50^0 nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur bestimmt ab.

Krypton. Die beiden ersten Meßreihen von v. Antropoff aus dem Jahre 1910, (a) und (b), stimmen miteinander gar nicht überein. Dagegen sollen die 1919 gewonnenen Zahlen (A II) einer Reihe übereinstimmender Messungen entnommen sein. Das 1910 vermutete Minimum der Löslichkeit bei 40^0 wurde 1919 nicht wiedergefunden.

Xenon. Auch beim Xenon ergaben die neueren Messungen von v. Antropoff kein Löslichkeitsminimum bei 40^0 mehr.

2. **Löslichkeit der Emanationen im Wasser.** Ra-Emanation. Die erste quantitative Angabe rührt von Rausch v. Traubenberg[1411]) her: $\lambda_{17,5} = 0{,}33$ bis 0,36. Weitere Messungen wurden ausgeführt von Mache[1412]), Hoffmann[1413]), Himstedt[161]), Mache und Meyer[1415]), Schmidt[1414]), Ramstedt[1416]) sowie besonders ausführlich von Boyle[1417]), Kofler[1418]) und Szeparowicz[1419]). In Tabelle 213 sind die Ergebnisse der letzten drei Beobachter gekürzt wiedergegeben.

Tabelle 213.

Löslichkeit der RaEmanation in reinem Wasser (Verteilungskoeffizient $\lambda \cdot 10^3$).

t° C	B.	K.	Sz.	t° C	B.	K.	Sz.	t° C	K.	Sz.
0,0	506	—	513	19,0	—	—	—	65,0	—	120
0,5		526	—	20,0	245	—	260	67,5	—	115
0,6	—	—	506	26,3	—	—	216	68,5	—	117
1,0	—		498	26,8	206		—	74,0	112	114
2,4	—	—	478	31,6	193	—	—	76,0	—	110
3,2	—	—	460	34,8	176	—	—	77,4	—	110
3,8	—	—	454	35,0	—	—	179	79	111	—
4,0	—	—	449	35,2	172	—	—	80,6	—	108
4,3	424	—	—	39,9	160	—	—	82,0	111	108
5,7	—	—	418	41	—	161	—	85,9	—	108
7,3	—	—	392	42,0	—	—	157	89,5	—	107
9,8	—	—	368	44,6	—	—	156	90,5	—	107
10	340	—	—	45,0	—	—	146	91,0	108	110
11,7	—	—	336	50,0	—	—	141	92,0	—	108
12,8	—	—	322	51	—	138	—	93,2	—	107
14	303	—	—	55,0	—	—	133	94,9	—	109
16,0	—	—	290	60	—	127	—	95,8	—	115
17,5	280	283	286	61,0	—	—	123	96,0	—	111
								97,0	—	109

B. = Boyle[1417]); K. = Kofler[1418]); Sz. = Szeparowicz[1419]).

Die Löslichkeit nimmt also mit der Temperatur ab — zuerst schnell, dann immer langsamer (formelmäßige Darstellung s. unten S. 444). Kofler

meinte, bei Temperaturen von über 70° erreiche die Löslichkeit einen konstanten Wert. Szeparowicz glaubt, aus seinen Messungen schließen zu dürfen, daß bei ca. 93° ein Minimum der Löslichkeit liege, dessen Existenz von der Theorie gefordert wird (s. unten). Genügend sicher läßt sich aber dieses Minimum aus den Zahlen der Tabelle 213 wohl noch nicht ablesen. In der Nähe des Dichtemaximums des Wassers konnte Szeparowicz keinen anomalen Verlauf der Löslichkeit feststellen.

Mache[1412]) und Boyle[1417]) stellten fest, daß die Löslichkeit der RaEm von der Gegenwart fremder Gase unabhängig ist. Rausch v. Traubenberg[1411]) und besonders Boyle[1417]) bestätigten die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes, letzterer im Gebiet zwischen 90 und 1830 mm Hg-Säule.

Th-Emanation. Nach Klaus[1420]) soll bei Zimmertemperatur für reines Wasser

$$\lambda = 1{,}052$$

gelten (RaEm: $\lambda = 0{,}28$), was aber der Isotopie der Emanationen widersprechen würde.

Ac-Emanation. Nach v. Hevesy[1241]) sollte bei 18° für reines Wasser

$$\lambda = \text{ca } 2$$

gelten, was wiederum viel zu hoch sein müßte.

3. **Theoretisches über die Löslichkeit der Edelgase in reinem Wasser.** Zusammenhang mit anderen Konstanten. Nach S. 437 soll die Löslichkeit mit der Flüchtigkeit „symbat" sein. Tabelle 214 bestätigt die Gültigkeit dieser Regel für einatomige und zweiatomige Gase.

Tabelle 214.

Löslichkeit in Wasser bei 0°: $L_M = L_V = \lambda$.

Gas	He	H_2	Ne	N_2	CO	Ar	O_2	Kr	X	Em
Kp. abs.	4,2	20,5	27,2	77,5	83	87,5	90,4	121	164	210
Löslichkeit	0,01	0,21	0,011(?)	0,023	0,035	0,053	0,049	0,11	0,24	0,54

Beim Wasserstoff liegt vielleicht eine „anomal hohe" Löslichkeit vor, die mit seiner „anomalen" Adsorption an Kohle (S. 452) zu vergleichen wäre.

Eine mathematische Beziehung zwischen dem Siedepunkt Kp und der Löslichkeit λ versuchte Imhof[1425]) aufzustellen. Er gab an

$$\lambda(0^0) = e^{\frac{Kp}{27{,}4}} \quad \text{(Kp in Grad abs.);} \tag{3}$$

jedoch gilt diese Regel nur sehr angenähert und mit zahlreichen Ausnahmen.

Valentiner[1426, 1428]) brachte λ_0 bei den Edelgasen in Beziehung zu der kritischen Temperatur T_k, der Konstante C der Sutherlandschen Gleichung (S. 357) und der v. d. Waalsschen Konstante a. Es ergaben sich in allen Fällen innerhalb der Familie der Edelgase glatte Kurven. Da alle diese Größen — λ, T_k, C, a — von der Intensität der intermolekularen („v. d. Waalsschen") Anziehungskräfte abhängen, sind einfache Beziehungen zwischen ihnen ohne weiteres verständlich (S. 437).

Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Edelgase in Wasser. Für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit λ gilt die thermodynamische Gleichung

$$-r = RT^2 \frac{d \ln \lambda}{dT}, \tag{4}$$

die der Clausius-Clapeyronschen Gleichung für die Verdampfung analog ist; r bedeutet hier die Lösungswärme. Man kann auf Grund dieser Beziehung zunächst die (mittlere) Lösungswärme aus je zwei benachbarten Löslichkeitsmessungen berechnen. Tabelle 215 gibt die von Boyle[1422]) für die Ra-Emanation berechneten Werte:

Tabelle 215.

Lösungswärme r der RaEm in Wasser.

Temperaturbereich: °C	0–5	5–10	10–15	15–20	20–25	25–30	30–35
r in gcal/Mol:	6700	6300	(5800)	5600	(5500)	5100	4700

Über die Berechnungen der Lösungswärme der inaktiven Edelgase siehe Valentiner[1428]). Nach Valentiner läßt sich r als lineare Funktion der Temperatur:

$$-r = (a_0 + a_1 t) \cdot 2{,}3 \cdot R \tag{5}$$

darstellen, mit den in Tabelle 217 enthaltenen Konstanten. Für 0° erhält man nach dieser Beziehung $r_0 = -4{,}6\,a_0$, was zu folgenden Zahlenwerten führt:

Tabelle 216.

Lösungswärme der Edelgase bei 0°, in gcal/Mol.

He	Ne	Ar	Kr	X	RaEm
1010	2270	3190	4530	5430	6530

Die Lösungswärmen sollen nach Valentiner der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht annähernd proportional sein.

Was den allgemeinen Verlauf der Löslichkeitskurve anbetrifft, so muß jedenfalls im kritischen Punkt λ = 1 sein. Da bei allen Edelgasen bei tieferen Temperaturen λ < 1 ist, so muß λ im allgemeinen mit der Temperatur ansteigen. Wenn demgegenüber beim Ar, Kr, X und der RaEm im Gebiet 0°—70° einwandfrei ein Abnehmen der Löslichkeit mit der Temperatur beobachtet wurde, so muß oberhalb dieses Gebietes ein Minimum auftreten, auf das eine Zunahme bis λ = 1 folgt. Ein solches Minimum wurde nach S. 441 von v. Antropoff[1407]) zuerst beim Kr und X bei ca. 40° vermutet, bei späteren Versuchen[1408]) aber nicht bestätigt. Bei der Emanation ist zumindestens ein Konstantwerden von λ im Gebiet 70—100° nachgewiesen, nach Messungen von Szeparowicz liegt ein flaches Minimum bei 93°. Helium und Neon sollten nach v. Antropoff schon bei 0°—50° eine Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur aufweisen; nach Valentiner[1426, 1428]) sollen sie sich aber analog dem Argon verhalten. Tammann[1427]) erklärte die anfängliche Abnahme der Löslich-

keit bis zum Minimum durch Bildung von Hydraten, die bei der Temperaturerhöhung zerfallen. Nach den Messungen v. Antropoffs sollten also nur die schweren Edelgase in Lösung hydratisiert sein, nach Valentiner auch Helium und Neon. Die erste Annahme wäre mit den Ergebnissen de Forcrands (S. 437) über die Bildung fester Hydrate in gutem Einklang.

Empirische Näherungsformeln für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit stellten St. Meyer[1423]), Jäger[1424]) und Valentiner[1428]) auf. Die Formel von St. Meyer (vgl. auch Meyer und v. Schweidler[G]), S. 325) ist empirisch und lautet für die Ra-Emanation

$$\lambda = A + B e^{-\nu t} \quad (A = 0{,}105,\ B = 0{,}405,\ \nu = 0{,}0502) \tag{6}$$

(über analoge Formeln für andere Lösungsmittel s. S. 451).

Jäger[1424]) leitet theoretisch die Formel

$$\lambda = e^{-\frac{A}{RT}} \tag{7}$$

ab, wo A die bei der Überführung von 1 Mol. Gas aus dem Dampfraum in die Flüssigkeit geleistete Arbeit bedeutet, und gibt dann für die Größe

$$A' = \frac{A}{R} \log e$$

empirische Näherungsformeln von der Form

$$-A' = A_0 (1 + \alpha t - \beta t^2) \quad \text{oder} \tag{8}$$

$$-A' = A_0 [1 + \alpha t (1 - \beta t)^2] \tag{9}$$

an. Eine Anwendung dieser Formeln findet sich bei Szeparowicz[1419]). Für die RaEm gilt danach

$$A_0 = 79{,}2 \quad \alpha = 0{,}0639 \quad \beta = 0{,}0002815 \text{ [in (8)]}$$

oder

$$A_0 = 79{,}2 \quad \alpha = 0{,}0659 \quad \beta = 0{,}00263 \text{ [in (9)]}.$$

Die zweite Formel hat den Vorzug, daß sie bei der kritischen Temperatur zu $A = 0$ und $\lambda = 1$ führt, wie dies die Theorie erfordert. Diese Formel ergibt ein Minimum der Löslichkeit bei 93,2° C, was Szeparowicz durch seine Messungen bestätigt zu haben glaubt.

Valentiner[1428]) geht von der thermodynamischen Formel (4) aus, in die er zwecks Integration die empirische Beziehung (5) einsetzt. Es ergibt sich durch Integration eine Löslichkeitsgleichung von der Form

$$\log \lambda = \frac{273\, a_1 - a_0}{T} + 2{,}3\, a_1 \log T + a_2\,. \tag{10}$$

Die Konstanten a_0 und a_1 wurden für Ar, Kr, X von Valentiner nach S. 443 empirisch bestimmt, und für He, Ne, RaEm durch graphische Extrapolation nach den Atomgewichten errechnet. Die Integrationskonstante a_2 wurde so gewählt, daß ein möglichst guter Anschluß an die Erfahrung erreicht wurde. Es ergab sich folgendes System der Konstanten: (Tabelle 217).

Alle drei Konstanten sind $\sqrt{M}$ annähernd proportional. Die nach Tabelle 217 berechneten λ-Werte sind in Tabelle 212 unter „V ber." eingetragen. Die Übereinstimmung ist — bis auf Neon — gut. Die Formel ergibt für alle Edelgase ein Minimum der Löslichkeit bei ca. 80°. Die aus

Tabelle 217.

Formelmäßige Darstellung der Löslichkeit der Edelgase in Wasser nach Valentiner[1428]).

$$\log\lambda = \frac{273\,a_1 - a_0}{T} + 2{,}3\,a_1 \log T + a_2.$$

	a_0	a_1	a_2
He	− 220	2,75	− 20,986
Ne	− 495	6,2	− 44,428
Ar	− 694	8,7	− 61,230
Kr	− 985	12,3	− 85,782
X	− 1180	14,8	− 102,660
RaEm	− 1420	17,8	− 123,022

Tabelle 217 sich ergebenden Löslichkeitskurven sind in Fig. 48 graphisch wiedergegeben.

4. **Beeinflussung der Löslichkeit durch zugesetzte Stoffe.** Salze. Gelöste Salze erniedrigen die Löslichkeit der Emanation in Wasser. In Mineralwässern ist diese Erniedrigung nach Mache[1412]) kaum merklich. Im Meerwasser ($d = 1{,}028$) beträgt nach Kofler[1429]) $\lambda_{18^\circ} = 0{,}165$ (reines Wasser 0,27); Boyle[1417]) fand im Meerwasser ($d = 1{,}022$) $\lambda_{14^\circ} = 0{,}255$ (reines Wasser 0,303).

Über die Lösungen reiner Salze liegen außer der ersten Beobachtung von Rausch v. Traubenberg[1411]) (λ in einer $CuSO_4$-Lsg. $= 0{,}586\,\lambda$ in reinem Wasser) noch zwei ausgedehnte Meßreihen von Kofler[1429, 1418]) vor, deren Ergebnisse wir in Tabelle 218 zusammenstellen.

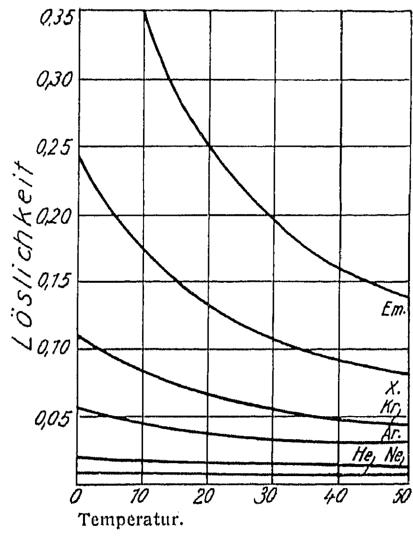


Fig. 48. Löslichkeit der Edelgase in Wasser (λ).

Durch graphische Darstellung der Zahlen der Tabelle 218 I ergibt sich, daß die Löslichkeit in äquimolekularen Lösungen verschiedener Salze gleich ist.

	NaCl	KCl	$CuSO_4$
λ in 1-normaler Lösung	0,163	0,163	0,157.

Tabelle 218.

Löslichkeit der RaEm in Salzlösungen nach Kofler.

I. Abhängigkeit von der Konzentration [1429]) bei 18°.

Salz	Dichte	λ	Salz	Dichte	λ	Salz	Dichte	λ	Salz	Dichte	λ
NaCl	1,203	0,042	KCl	1,175	0,061	$AgNO_3$	1,190	0,192	$CuSO_4$	1,193	0,075
	1,121	0,077		1,100	0,114	$PbNO_3$	1,283	0,143		1,110	0,131
	1,096	0,096		1,069	0,133		1,237	0,166		1,087	0,147
	1.039	0,163		1,028	0,187	$FeSO_4$	1,226	0,081		1,042	0,194
	1,021	0,202	NH_4Cl	1,078	0,096	$ZnSO_4$	1,346	0,041	$KMnO_4$	1,038	0,194
	1,008	0,239	$HgCl_2$	1,049	0,250		1,199	0,092	$K_4Fe(CN)_6$	1,107	0,102

II. Abhängigkeit von der Temperatur [1418]).

NaCl; $d_{18} = 1,009$

t° C	λ
0,5	0,417
1,5	(0,414)
13,0	0,263
16,2	(0,248)
34	0,160

NaCl; $d_{18} = 1,071$

t° C	λ
0,8	0,220
6,5	0,176
12,8	0,154

NaCl; $d_{18} = 1,103$

t° C	λ
1,8	0,157
4,0	0,145
9,5	0,122
13,8	0,110
15,5	0,108
24,2	0,084
25,7	0,079

NaCl; $d_{18} = 1,215$

t° C	λ
7,2	0,048
10,0	0,043
17,0	0.042

NaCl; $d_{18} = 1,145$

t° C	λ
0,2	0,100
0,5	0,100
5,8	0,090
7,2	0,089
9,8	0,086
11,5	0,084
25,2	0,062
32,2	0,057
50,5	0,049

$Ba(NO_3)_2$; $d_{18} = 1,006$

t° C	λ
1,6	0,452
15,0	0,274
27,5	0,198

$Ba(NO_3)_2$; $d_{18} = 1,012$

t° C	λ
0,3	0,474
6,2	0,368
13,4	0,285
30,3	0,182

$Ba(NO_3)_2$; $d_{18} = 1,036$

t° C	λ
5,1	0,366
13,8	0,254
41,4	0,142

$Ba(NO_3)_2$; $d_{18} = 1,055$

t° C	λ
8,4	0,310

$Ba(NO_3)_2$; $d_{18} = 1,0624$

t° C	λ
14,6	0,242
27,5	0,177

Tabelle 218 (Fortsetzung).

t^0C	λ	t^0C	λ	t^0C	λ	t^0C	λ
NH_4NO_3; $d_{18}=1{,}024$		NH_4NO_3; $d_{18}=1{,}050$		NH_4NO_3; $d_{18}=1{,}090$		NH_4NO_3; $d_{18}=1{,}180$	
0,2	0,412	0,2	0,358	0,3	0,278	2,6	0,147
15,2	0,254	15,5	0,228	15,8	0,182	15,9	0,113
29,6	0,177	36,8	0,146	34,4	0,131	16,3	0,090
		42,4	(0,121)	35,8	0,127		

Kolloide. Ebner und Fellner[1430]) fanden, daß die Emanation in kolloider Kieselsäure stärker löslich ist als in reinem Wasser; der Einfluß ist aber jedenfalls sehr gering.

Organische Verbindungen. Auch gelöste feste organische Stoffe erniedrigen die Löslichkeit der Emanation in Wasser:

Tabelle 219.

Löslichkeit der RaEmanation in Zucker- und Harnstofflösung nach Kofler[1429]) und[1418]).

t^0	λ	t^0	λ	t^0	λ	t^0	λ	t^0	λ	t^0	λ
Zucker $d=1{,}214$		Harnstoff $d_{18}=1{,}004$		Harnstoff $d_{18}=1{,}012$		Harnstoff $d_{18}=1{,}016$		Harnstoff $d_{18}=1{,}029$		Harnstoff $d_{18}=1{,}070$	
18°	0,114	16,4	0,270	3,6	0,412	0,8	0,439	0,8	0,418	0,6	0,370
		34,0	0,179	15,8	0,273	15,2	0,273	5,5	0,354	14,8	0,255
Zucker $d=1{,}082$				33,5	0,181	32,2	0,187	13,6	0,278	30,5	0,187
								25,6	0,210		
								33,5	0,174		
18°	0,188										

Über die Gemische von Wasser mit organischen Lösungsmitteln siehe weiter unten.

Über die Löslichkeit des Argons in Blut siehe S. 281. (Nach Hackspill, Rollet und Nicloux[632f]) enthält Blut gewöhnlich 0,234 ccm Ar im Liter.) In 1 l Milch sind nach Hackspill und Rollet[637g]) 0,28 ccm Argon enthalten.

Löslichkeit in nicht-wässerigen Lösungsmitteln.

1. **Anorganische Lösungsmittel.** Über die Löslichkeit der Edelgase ineinander und in andern verflüssigten Gasen liegen nur wenige Beobachtungen vor, die wegen ihrer Bedeutung für die Fraktionierung schon auf S. 90 und 101 mitgeteilt worden sind. Sieverts und Bergner[1431]) haben vergebens nach einer Löslichkeit von Helium und Argon in geschmolzenen Metallen (Cu, Ag, Au, Fe, Ni, Al, Mg) gesucht. Boyle[1417]) fand ebenfalls keine nachweisbare Löslichkeit der Emanation in Quecksilber.

2. **Organische Lösungsmittel.** Inaktive Edelgase. Bei den inaktiven Edelgasen liegen nur wenige Daten vor: Nach Ramsay, Collie und Travers[56]) ist Helium in Alkohol und Benzol „un-

löslich". Über Löslichkeit von Ar in Blut und anderen Geweben siehe S. 281 und 447. Die Löslichkeit des Xenons in Anilin wurde von v. Antropoff[1408]) untersucht:

t^0 C · =	10	20	25	30	40	50
L_M =	0,6687	0,5006	0,4745	0,4546	0,4318	0,4113

Die Löslichkeit ist also etwa viermal größer als in Wasser, und nimmt bei der Temperaturerhöhung ab. Noch besser löst sich Xenon nach v. Antropoff in Eisessig. Cauquil[1436]) untersuchte die Löslichkeit der Gase in Cyklohexanol und fand:

Ne: 0,1712 ccm }
Ar: 0,1739 ccm } in 1 l Cyklohexanol bei 26° und 755 mm Druck.

Der geringe Unterschied zwischen Ne und Ar ist auffallend und wenig glaubhaft. Garelli[1436a]) konnte keine sicher nachweisbare Schmelzpunktserniedrigung durch Helium in organischen Lösungsmitteln feststellen.

Ra-Emanation. Zahlreich sind die Untersuchungen an der Ra-Emanation. Schon Wasser-Alkohol-Gemische lösen die Emanation besser auf als reines Wasser. Folgende Zahlen wurden von Kofler[1418]) gefunden:

Tabelle 220.
Löslichkeit der RaEm in Wasser-Alkohol-Gemischen.

Dichte	0,977	0,944	0,919	0,885	0,800
Löslichkeit λ_{18^0} =	0,300	0,436	0,765	1,301	5,606

Erste Angaben über die Löslichkeit in reinen organischen Lösungsmitteln rühren von Rausch v. Traubenberg[1411]) her. Er fand folgende relative Löslichkeiten:

	Alkohol	Nitrobenzol	Petroleum	Petroläther	Paraffinöl
λ_L/λ_{H_2O} =	16,19	18,06	20,57	16,19	14,46

Absolute Messungen liegen von Ramstedt[1416]), Hoffmann[1413]), Lurié[1432]), Hofbauer[1433]) und Szeparowicz[1419]) vor und sind in folgender Tabelle 221 zusammengestellt (S. 449—450).

Wir geben zur besseren Übersicht zum Schluß noch eine vergleichende Tabelle für die Löslichkeit der RaEm bei Zimmertemperatur (aus Meyer und v. Schweidler[G]), S. 327).

Tabelle 222.
Löslichkeit der RaEm in verschiedenen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur (Verteilungskoeffizient λ).

Lösungsmittel	λ	Lösungsmittel	λ
Olivenöl und ähnliche Öle	28	Paraffinöl	9
Schwefelkohlenstoff	23	Äthylacetat	7,4
Cyklohexan	18	Aceton	6,3
Hexan	17	Alkohol	6,2
Terpentin, Äther, Chloroform, Amylacetat	15	Anilin	3,8
Toluol, Xylol, Benzol	13	Glycerin	1,7
Petroleum, Vaselinöl	10	Wasser	0,28

Tabelle 221.

Löslichkeit der RaEm in organischen Lösungsmitteln.

t°C	λ
Kohlenwasserstoffe	
Benzol (R)	
3	16,54
18	12,82
Benzol (Sz)	
6,2	20,201
7,5	18,452
8,2	17,902
9,0	16,996
10,5	15,869
12,0	14,801
16,3	12,254
19,2	10,942
21,1	10,012
25,0	8,692
27,5	7,784
29,4	7,519
30,0	7,251
32,5	6,612
39,3	5,281
45,0	4,402
50,0	3,801
53,5	3,849
60,0	3,502
Benzol (Sz)	
62,0	3,412
64,7	3,358
67,1	3,339
70,0	3,256
73,1	3,192
Toluol (Hf)	
− 79	66,7
+ 20	11,8
Toluol (R)	
− 18	27,0
0	18,4
+ 18	13,24
Xylol (L)	
− 20	27,5
0	19,6
+ 18	15,4
+ 50	7,2
+ 70	4,8
Xylol (R)	
18	12,75
Hexan (R)	
− 18	35,2
0	23,4
+ 18	16,56
Cyklohexan (R)	
18	18,04
Petroleum (Hf)	
− 21	22,70
+ 3	12,87
+ 20	9,55
+ 40	8,13
+ 60	7,01
Paraffinöl (R)	
0	12,6
18	9,2
Alkohole	
Methylalk. (Hb)	
3,8	7,43
16,2	5,71
29,6	(5,37)
Äthylalk. (Hb)	
2,0	9,48
29,2	5,91
37,8	5,52
Äthylalk. (R)	
− 18	11,4
0	8,28
+ 18	6,17
n-Propylalk. (Hb.)	
13,6	9,12
30,2	(7,69)
iso-Propylalk. (Hb.)	
14,3	7,24
27,2	6,16
n-Butylalk. (Hb)	
11,2	9,79
sec-Butylalk. (Hb)	
16,7	7,58
Amylalk. (L)	
18	10,6
Isoamylalk. (Hb.)	
0,1	11,33
6,9	10,03
15,0	9,02
25,1	7,86
Glycerin (R)	
18	0,21
Glycerin (L)	
3	2,9
18	1,7
30	0,6
50	0,09
Säuren	
Ameisens. (Hb)	
19,8	(4,33)
Essigsäure (Hb) (d = 1,0452)	
17,5	5,01
21,0	4,98
25,8	4,72
Propions. (Hb)	
9,9	(8,74)
20,7	7,31
29,7	6,82
n-Butters. (Hb.)	
20	8,6
iso-Butters. (Hb)	
20	9,1
Aethyläther (R)	
− 18	29,1
0	20 9
+ 18	15,08

Tabelle 221 (Fortsetzung).

t⁰C	λ
Aceton (R)	
− 18	10,8
0	7,99
+ 18	6,30
Chloroform (R)	
− 18	28,5
0	20,5
+ 18	15,08
CS_2 (R)	
− 18	50,3
0	33,4
+ 18	23,14

t⁰C	λ
Anilin (R)	
0	4,43
18	3,80
Äthylacetat (R)	
− 18	13,6
0	9,41
+ 18	7,35
Amylacetat (L)	
− 20	39,5
0	19,4
20	15,1
50	7,2
70	4,8

t⁰C	λ
Öle (L)	
Vaselinöl	
− 10	23,9
0	15,2
15	11,1
25	8,35
50	6,6
Olivenöl	
0	45,9
15	28,8
40	18,6
60	11,1

t⁰C	λ
Mohnöl	
− 5	50,5
16	30,2
40	19,1
65	12,4
90	8,4
Kolzaöl	
10	35,3
20	26,1
50	16,7

t⁰C	λ
Terpentinöl	
− 21	45,5
0	23,1
18	16,0
50	7,5
65	4,08
Blut (R.H)	
37	0,31
Blut (M.S)	
37	0,42

R = Ramstedt [1416]), Sz = Szeparowicz [1419]), Hf = Hoffmann [1413]), L = Lurié [1432]), Hb = Hofbauer [1433]), R.H = Ramsauer und Holthusen [1435]), M.S = Mache und Suess [1434]).

Th-Emanation. Klaus[1420]) fand in Petroleum (bei Zimmertemperatur): λ = 4,97. Boyle[1455]) gibt für die Reihenfolge der wirksamen Lösungsmittel: 1. $CuSO_4$-Lsg., 2. $CaCl_2$-Lsg., 3. reines H_2O, 4. H_2SO_4Lsg., 5. Alkohol, 6. Petroleum. Dieses entspricht im allgemeinen den Ergebnissen an der Ra-Emanation.

Ac-Emanation. v. Hevesy[1421]) fand nach einer Strömungsmethode folgende relative Absorptionskoeffizienten ($\lambda_{H_2O} = 1$):

Tabelle 223.

Relative Löslichkeit λ_L/λ_{H_2O} der AcEm.

Lösungsmittel	λ_L/λ_{H_2O}	Lösungsmittel	λ_L/λ_{H_2O}
KCl gesätt.	0,9	Benzol	1,8
H_2SO_4 konz.	0,95	Toluol	1,8
Äthylalkohol	1,1	Petroleum	1,9
Amylalkohol	1,6	CS_2	2,1
Benzaldehyd	1,7		

Die Werte für organische Lösungsmittel sind viel kleiner als bei der RaEm, was vielleicht damit in Zusammenhang steht, daß v. Hevesy für die absolute Löslichkeit der RaEm in Wasser einen Wert gefunden hat, der zehnmal höher als der für RaEm gültige war.

3. **Theoretisches über die Löslichkeit der Edelgase in verschiedenen Lösungsmitteln.** Nur bei der RaEm liegt ein genügendes Beobachtungsmaterial vor. Swinne[1437]) und Schultze[1438]) prüften an ihm die Dolezaleksche Löslichkeitstheorie und fanden eine qualitative Übereinstimmung.

Formeln für die **Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit** wurden aufgestellt von St. Meyer[1423]) und von Szeparowicz[1419]). Die empirischen Formeln von St. Meyer haben die bereits beim Wasser (S. 444) erwähnte Form

$$\lambda = A + B e^{-\nu \vartheta}.$$

A und B sind individuelle Lösungsmittelkonstanten, während die Konstante ν für alle Lösungsmittel fast genau denselben Wert hat, wenn man die Temperatur in „korrespondierenden Zentigraden" (ϑ), d. h. in Hundertsteln des Intervalls Schmelzpunkt-Siedepunkt bei jedem Stoff mißt. Folgende Tabelle enthält die Konstanten:

Tabelle 224.

Formelmäßige Darstellung der Löslichkeit der RaEm nach St. Meyer, v. Schweidler G), S. 327.

Lösungsmittel	Schm. P.	Kp	A	B	ν
Schwefelkohlenstoff	−110 °C	46,3 °C	13	900	0,054
Äther	−117,6	34,6	10	700	0,055
Toluol	−92,4	110,7	2	125	0,045
Chloroform	−63,2	61,2	9,5	90	0,043
Alkohol	−117,6	78,4	2,5	86	0,046
Aceton	−94,6	56,1	4	68	0,046
Äthylacetat	−83,8	77	4	66	0,048
Xylol	55	139	1	68	0,045
Wasser	0	100	0,105	0,405	0,0502

Szeparowicz[1419]) wendete auf die Löslichkeit der RaEm in Benzol die Jägerschen Näherungsformeln (8) und (9) (S. 444) an, und erhielt folgende Werte der Konstanten:

$$\Lambda_0 = 397{,}9 \quad \alpha = 0{,}01417 \quad \beta = 0{,}00008806 \quad \text{in (8)}$$

$$\text{und} \quad \Lambda_0 = 396{,}2 \quad \alpha = 0{,}014797 \quad \beta = 0{,}00380 \quad \text{in (9)}.$$

Diese Formeln ergeben ein Minimum der Löslichkeit bei 86°, also außerhalb des experimentell untersuchten Gebiets.

Im untersuchten Temperaturgebiet nimmt die Löslichkeit der Emanation in allen Lösungsmitteln mit der Temperatur ab.

III. Adsorption an festen Stoffen.

Einige auf Gasaufnahme durch feste Stoffe beruhende Erscheinungen sind schon früher besprochen worden: so die „elektrische" Sorption in Entladungsröhren auf S. 286, die „Okklusion" und „Lösung" von Helium in Mineralien auf S. 54. Diese beiden Erscheinungen führen sicher zu keinen stabilen Gleichgewichtszuständen und sind daher mit der gewöhnlichen Sorption nicht ohne weiteres vergleichbar. Auch die S. 369 behandelte Erscheinung der „Löslichkeit" des Heliums in Quarz und Glas muß eine andere Ursache haben als die Wirksamkeit von van der Waalsschen Anziehungskräften.

Adsorption an oberflächenreichen Substanzen.

1. **Adsorption an Kohle. Helium, Neon, Argon.** Die Anwendung der Holzkohle zur Erzeugung hoher Vakua wurde von Dewar schon 1875 versucht. Erst 1903 bestimmte er aber genauer die von 1 ccm Kohle adsorbierte Menge verschiedener Gase [1439, 1441, 1443]) und wandte die selektive Adsorptionsfähigkeit der Kohle zur Trennung der Luftbestandteile voneinander an [1440, 1443, 1444]).

Die Menge eines Gases, die von einer bestimmten Gewichtsmenge Kohle aufgenommen werden kann, hängt ab 1. von der Art und Vorbehandlung der Kohle (s. z. B. Hempel und Vater [1446])), 2. von der Temperatur, 3. vom Partialdruck des betreffenden Gases über der Kohle und 4. von der Anwesenheit fremder Gase. Nur an ein und derselben Kohle gewonnene Zahlen sind direkt miteinander vergleichbar. Bei vielen Angaben in der Literatur fehlen die Druckbestimmungen; es handelt sich meist um Bestimmungen, die „annähernd beim Atmosphärendruck" ausgeführt wurden. Nach diesen Vorbemerkungen mögen die in der Literatur vorhandenen Zahlen folgen:

Tabelle 225.

Adsorptionsfähigkeit von 1 g Kokosnußkohle für verschiedene Gase bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Helium. Claude [1447]) t = − 195,5°		Neon. Claude [1447]) t = − 195,5°		Wasserstoff. Claude [1447]) t = − 195,5°		Argon. Homfray [1445]) t = − 190°		Stickstoff. Claude [1447]) t = − 182,5°	
p mm	v ccm	p mm	v ccm	p mm	v ccm	p mm	v ccm	p mm	v ccm
27	0,21	0,45	0,105	0,0060	0,105	4,6	1,54	0,004	9,35
		0,88	0,21	.0,0115	0,21	17	5,7	0,010	18,7
		1,30	0,32	0,0205	0,42	379	126,5	0,032	37,4
		1,74	0,42	0,0360	0,84	410	137	0,088	46,0
		3,50	0,84	0,0830	2,05			0,385	56,0
		5,30	1,22	0,1760	3,71			1,107	65,3
		7,20	1,63	0,4750	8,40			8,75	84,0
		11,30	2,44	1,060	14,0			11,50	93,0
		15,50	3,25	3,50	28,0			33,20	103,0
		19,40	4,06	8,70	42,0			90,0	112,0
		30,50	6,18	20,60	56,0			247,0	121,0
		40,50	8,01	43,70	63,0				

Helium. Homfray [1445]) t = − 190°	
p mm	v ccm
120	0,335
171	0,46
235	0,80
427,6	1,154
705	2,15

Beobachtungen über die Adsorption des Neons findet man noch bei Watson [1187]).

Die Resultate von Claude [1447]) sind in Figg. 49, 50 graphisch wiedergegeben. Man sieht, daß Wasserstoff viel stärker adsorbiert wird als Neon, trotzdem sein Siedepunkt niedriger liegt (vgl. S. 458); dies ist bei der Darstellung des Neons für Leuchtröhren von Bedeutung. Aus Figg. 49, 50 ersieht man, inwieweit bei der Adsorption von einer Gültigkeit des Henryschen Gesetzes gesprochen werden darf: beim He und Ne ist dieses Gesetz bis zu ziemlich hohen Drucken noch angenähert erfüllt, wie dies beim Ne auch Leduc [1192]) bemerkte. Früher oder später treten aber Sättigungserscheinungen auf.

Tabelle 226.

Adsorptionsfähigkeit von 1 g Kokosnußkohle für Helium und Argon bei verschiedenen Temperaturen nach Homfray[1445]).

Helium		Argon		Argon		Argon		Argon	
p mm	v ccm	p mm	v ccm	p mm	v ccm	p mm	v ccm	p mm	v ccm
t = − 128°		t = − 128°		t = − 78°		t = − 37°		t = + 48°	
503	0,167	4,0	3,78	8,0	1,59	309,6	11,88	203,2	1,04
		6,0	5,07	19,0	3,73	417,0	14,24	625,0	3,35
t = − 78°		12,8	9,81	24,0	5,04	568,4	17,03		
		13,4	12,89	54,2	9,91	815,0	21,89	t = + 78°	
427,6	0,047	19,4	15,72	98,4	15,38				
674	0,157	27,0	19,01	129,0	18,60	t = 0°		291,6	0,86
		36,0	24,78	218,0	27,33			722,4	1,91
t = + 14°		97	49,9	295	28,80	81,6	1,36	868,0	2,84
		228	57,1	564	39,41	197,0	3,16		
484	0	360	63,8	758	46,9	266,0	4,26	t = + 100°	
		790	76,0			580,0	7,99		
t = + 17°						797,0	10,35	394,0	0,64
								865,0	1,65
704	0								

Die Werte in der Originalarbeit entsprechen 2,964 g Kohle und sind hier durch Division mit 2,964 auf 1 g umgerechnet.

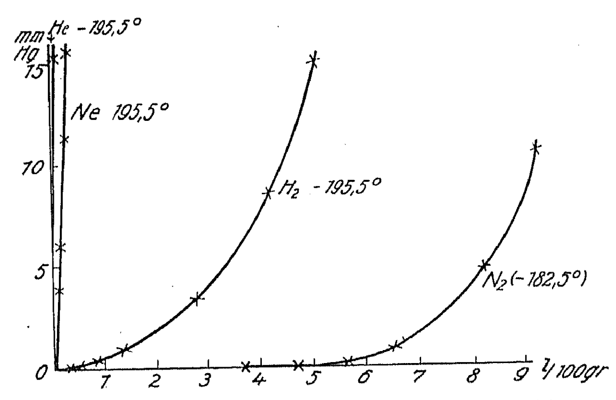


Fig. 49. Adsorption verschiedener Gase an Kohle.

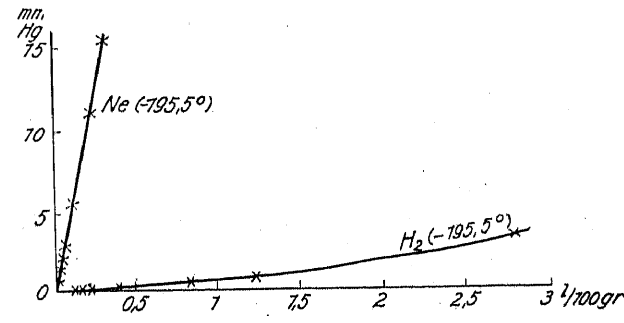


Fig. 50. Adsorption von Neon und Wasserstoff an Kohle.

Außer den in die Tabellen 225 und 226 aufgenommenen Zahlen findet man in der Literatur noch folgende unvollständige Bestimmungen, bei welchen die genauere Druckangabe fehlt:

Tabelle 227.

Adsorptionsfähigkeit von 1 g (bzw. 1 ccm) Kohle für He, H_2, N_2 und Ar bei verschiedenen Temperaturen in ccm (Druck etwa 1 Atm.)

		−258	−252	−210	−190	−185	−159	−104	−86	−75	−48	0	+20°	
He	Dewar [1439])	–	–	–	–	(15)	–	–	–	–	–	(2)	–	Kokosnußkohle
He	Dewar [1443])	195	160	5	–	2,5	–	–	–	–	–	–	–	Kokosnußkohle
He	Moore [292])	–	–	–	6,5	–	4,0	0,85	0,45	0,30	0,20	–	–	Kokosnußkohle
H_2	Dewar [1442])	–	258	180	–	137	–	–	–	–	–	–	–	Kokosnußkohle
N_2	Moore [292])	–	–	–	302	–	246	121	92	70,8	48	–	–	Kokosnußkohle
Ar	Dewar [1439])	–	–	–	–	175	–	–	–	–	–	12	–	Kokosnußkohle
	Hempel u. Vater [1446])	–	–	–	–	–	–	–	–	(92,6)	–	–	(12,6)	Tierkohle mit Blut erhitzt

Die Zahlen von Dewar, Hempel und Vater beziehen sich auf 1 ccm und nicht auf 1 g Kohle, deren Dichte nicht angegeben wird. Die Zahlen der ersten Arbeit Dewar's [1439]) sind für Helium offenbar zu hoch. Wahrscheinlich war das Helium nicht rein. Dewar nahm an, daß beim Siedepunkt alle Gase gleich stark adsorbiert werden (260 ccm Gas für 1 ccm Kohle).

Die von v. Hevesy[1421]) angegebenen „Verteilungskoeffizienten" He = 2 und Ar = 12 sind nichts anderes als die bei 0° nach Dewar (Tabelle 227) von 1 ccm Kohle adsorbierten Gasmengen; sie haben die Bedeutung der „Verteilungskoeffizienten" (S. 439), wenn man annimmt, daß sie sich auf 1 Atm. beziehen und daß die Adsorption dem Henryschen Gesetz gehorcht (s. S. 452).

Man vergleiche über die Kohleadsorption von He, Ne und Ar noch im Buch von Dushman[1448]).

Krypton und Xenon. Für Krypton und Xenon liegen keine quantitativen Bestimmungen vor; jedenfalls werden sie stark adsorbiert, wie aus den Anwendungen der Holzkohle bei ihrer Darstellung folgt (s. S. 105).

Emanationen. Noch stärker werden die Emanationen adsorbiert; diese Tatsache wurde 1906 von Rutherford[1449]) und Bunzl[1450]) entdeckt. Folgende quantitativen Bestimmungen liegen vor:

RaEm. Rutherford[1451]) bestimmte die Gleichgewichtsverteilung zwischen 0,8 g Kohle und einem evakuierten Behälter von 50 ccm bei verschiedenen Temperaturen. Er fand, daß bei —50° die Kohle über 90 Proz. der Emanation zurückhielt, bei +10° etwa die Hälfte, bei +100° aber 19 Proz.; bei Rotglut war praktisch alle Em ausgetrieben. Die Kohle enthielt bei 10° 0,03 cmm RaEm für 1 g, bei —40° etwa 0,06 cmm. Wenn man die Dichte der Kohle gleich 1,6 setzt (Homfray[1445])), so berechnet sich aus diesen Daten (unter Annahme der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes) der Verteilungskoeffizient der RaEm zwischen Kohle und Gasraum bei +10° zu 100 (v. Hevesy[1421])).

Bei allen späteren Versuchen wurde die Verteilung nicht zwischen Kohle und reiner Emanation, sondern zwischen Kohle und einem emanationshaltigen Trägergas (H_2, N_2) untersucht. Es liegen zwei Meßreihen vor. Satterly[1454]) untersuchte die Adsorption aus einem ziemlich raschen Gasstrom; bei den Frankfurter Messungen[1456, 1457, 1458]) wurde dagegen die Gleichgewichtsverteilung in einem sehr langsam strömenden Gas gemessen.

Satterly[1454]) fand, daß die aus einem Gasstrom adsorbierte Menge der Konzentration der Emanation im Gas proportional ist (die Adsorption geschieht nach dem Henryschen Gesetz). Mit der Zeit läßt die Adsorption nach (wahrscheinlich weil die zugänglichen Stellen gesättigt werden, und die Adsorption nicht mehr mit der Strömungsgeschwindigkeit Schritt zu halten vermag). Die Anwesenheit von H_2O-Dampf ändert die Adsorption nicht. Die Adsorption in einem 30 cm langen Kohlerohr von 8 qcm Querschnitt hing folgendermaßen (nach 21 St.) von der Strömung ab:

Strömungsgeschwindigkeit	0,11	0,25	0,48	0,8	l/min
Adsorption:	86	73	62	23	Proz.

Die Frankfurter Untersuchungen sind ausgeführt worden von Mohr[1457]) und Roth[1458]) nach einer von Wachsmuth und Seddig[1456]) angegebenen Methode. Bei den Versuchen von Mohr wurde in einem Raum von ca. 2800 ccm RaEm-haltiger Stickstoff (mit Luft, also in Anwesenheit von O_2, werden die Resultate verfälscht) mit 15 g Kokosnußkohle von 0,5 bis 1,5 mm Teilchendurchmesser in Berührung gebracht. Es zeigte sich, daß bei konstanter Temperatur die prozentische Adsorption unabhängig von der angewandten Em-Menge war (Gültigkeit des Henryschen Gesetzes). Für verschiedene Temperaturen ergaben sich folgende prozentische Adsorptionen:

Tabelle 228.

Proz. Adsorption der RaEm an 15 g Kokosnußkohle aus einem Raum von 2800 ccm nach Mohr[1457]).

t	Proz.	t	Proz.	t	Proz.	t	Proz.
−182	100	22	57,18	220	27,85	360	18,20
−120	91,5	65	52,89	230	24,27	395	15,70
− 78	81,1	100	43,85	250	20,31	430	10,11
− 10	64,98	130	40,84	280	17,54	460	8,41
0	59,23	165	34,18	310	19,29	490	7,14

Die Kohle hält also noch bei 500^0 einen Teil der Emanation zurück. Man vergleiche über die Adsorption der RaEm an Kohle noch die neuere Arbeit von Olujič[93]).

ThEm. Es liegt eine Untersuchung von Boyle[1453]) vor. Wegen des schnellen Zerfalls der ThEm wurde in einem Luftstrom gearbeitet; die Kohle war also mit atmosphärischen Gasen gesättigt. Die Ergebnisse waren kurz folgende: Kokosnußkohle adsorbiert viel stärker als Tierkohle, und diese ihrerseits stärker als Holzkohle; aber auch verschiedene Proben derselben Kohle zeigen verschieden starke Adsorption. Am besten adsorbiert weiche, leichte, wenig sandige Kokosnußkohle. Folgende Tabelle 229 zeigt die Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit.

Tabelle 229.

Proz. Adsorption der ThEm an Kohle bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit v, bei Zimmertemperatur.

	Holzkohle (0,77 gr)					Tierkohle (2,25 gr)				Kokosnußkohle (2,17 gr)			
v =	0,7	1,0	1,5	4,5	8,0	0,5	0,7	1,0	2,0	1,5	2,0	4,5	8,0 ccm/sec
Adsorption:	40,9	31,9	14,8	6,5	5,3	80,0	66,2	55,0	39,9	90,3	82,6	53,3	39,8 Proz.

Die Adsorption stieg bedeutend, wenn Kohle feiner verteilt war (größere Oberfläche). Die Adsorption in Holzkohle wurde untersucht bei $+170^0$ (praktisch keine Adsorption), $16,1^0$ und $-74,2^0$; in Kokosnußkohle bei $+185^0$ (noch merkliche Adsorption), 124^0, $69,5^0$, $17,6^0$ und $-74,2^0$. Die Adsorption nimmt regelmäßig zu mit der Temperaturabnahme. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Kokosnußkohle bereits ein gutes, die Holzkohle ein schlechtes Adsorbens für ThEm. Später berechnete Boyle[1455]) aus diesen Versuchen den Verteilungskoeffizienten der ThEm zwischen Kohle und Gas (bei gew. Temp., im Luftstrom) zu 49. Nach v. Hevesy[1421]) ist dieser Wert als Minimalwert zu betrachten, da wegen der Kurzlebigkeit der ThEm nicht das ganze Volumen der Kohle zur Wirkung kommt.

AcEm. v. Hevesy[1421]) bestimmte die Adsorption der AcEm in einem 6 cm langen, mit Kokosnußkohle gefülltem Röhrchen von 5 mm Durchmesser bei $+180^0$, $+18^0$, -6^0, -79^0 und -184^0. Die Versuche wurden im Wasserstoffstrom ausgeführt. Unter gewissen Annahmen über die Diffusionsgeschwindigkeit der AcEm in Kohle ergab sich der Verteilungskoeffizient der AcEm zwischen Kohle und Gasphase (gew. Temp., H_2-Strom) gleich 20. Auch dieses ist ein Minimalwert.

Die Verteilungskoeffizienten der drei Emanationen

RaEm = 100 (Rutherford),
ThEm > 50 (Boyle),
AcEm > 20 (v. Hevesy)

wurden bei sehr hohen Verdünnungen bestimmt (Rutherford 10^{-7} mm, v. Hevesy 10^{-14} mm Partialdruck). Die Adsorption in Kohle genügt über weite Druckgebiete nicht dem Henryschen Gesetz, d. h. die Verteilungskoeffizienten sind keine Konstanten; sie nehmen bei geringen Drucken zu; dadurch sind ihre hohen Werte für die Emanationen im Vergleich zu den mit anderen Gasen gleicher Flüchtigkeit bei Atmosphärendruck gewonnenen Werten (z. B. $CO_2 = 21$) zu erklären.

Berechnung der Adsorptionswärme. Dewar[1439]) fand durch direkte Messung, daß bei der Adsorption von 15 ccm He bzw. 175 ccm Ar an 1 ccm Kohle bei -185^0 2 bzw. 25 gcal Wärme entwickelt wurden. Die Zahl für Helium muß zu hoch sein (S. 454). Später gab Dewar[1444]) an, daß die molekulare Adsorptionswärme des Heliums an Kokosnußkohle 483 gcal beträgt.

Die Adsorptionswärme ist aber eine Funktion nicht nur der Temperatur (wie die Verdampfungswärme), sondern noch der Konzentration des adsorbierten Gases, d. h. des Drucks. Folgende Tabelle 230 gibt als Beispiel die von Homfray[1445]) für Argon nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechneten Zahlen:

Tabelle 230.

Molekulare Adsorptionswärme des Argons an Kohle (MQ) nach Homfray.

Konzentration des Ar in Kohle	p mm	T⁰ abs.	MQ gcal
5 ccm Ar in 2,964 g C	50	251,0	4410
	300	316,6	4253
	600	352,4	4159
30 ccm Ar in 2,964 g C	50	194,0	3733
	300	239,8	3600
	600	263,8	3550
120 ccm Ar in 2,964 g C	50	146,7	2995
	300	178,3	2883
	600	195,0	2850
∞ (extrapol.) (reines flüss. Ar)	50	67,1	1600
	600	84,8	1530

Die letzten beiden Zahlen müssen mit der Verdampfungswärme des reinen flüssigen Argons bei der betreffenden Temperatur zusammenfallen (vgl. Tabelle 204, S. 431). Die Übereinstimmung des aus der Adsorption extrapolierten Dampfdruckes der reinen Substanzen mit den direkten experimentellen Daten wird aber nach Homfray nur erreicht, wenn die Extrapolation nach der Konzentration des Gases in der Kohle geschieht, also der Vorgang als Auflösung und nicht als Oberflächenerscheinung behandelt wird.

2. **Adsorption an anderen Stoffen mit großer Oberfläche.** Seeliger und Lapkamp[1459]) haben die Adsorption verschiedener Gase am Cha-

basit (einem Zeolith von der Formel $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6\,H_2O$) studiert. Die Adsorption ist sehr stark (etwa ebenso stark wie an Kohle), die Reihenfolge der adsorbierten Gase stimmt mit der Reihenfolge der kritischen Punkte überein — bis auf Wasserstoff, das noch viel stärker als von der Kohle „selektiv" adsorbiert wird (etwa zehnmal stärker als Sauerstoff!). Daher eignet sich Chabasit besonders zur Reindarstellung des Heliums (vgl. Baxter und Starkweather[1190, 1190a]). Über die Anwendung des Silicagels zur Fraktionierung der Edelgase siehe S. 106.

Die „Absorption" des Heliums und Neons in Quarz- und Glaspulver wurde schon S. 369 behandelt. Über die „Okklusion" von Helium bei der Erstarrung von geschmolzenen Salzen nach Piutti siehe S. 66, bei der Abkühlung von erhitzten Mineralien nach Tilden S. 54. Über die Adsorption der Edelgase an zerstäubtem Elektrodenmetall siehe S. 286.

Ebler und Fellner[1430]) machen Angaben über die Adsorption von RaEm an Kieselsäure. Der Verteilungskoeffizient λ beträgt bei 17,0° $\lambda = 0{,}26$. (Die Erscheinung wird also als Absorption behandelt.) Als Adsorption ist wahrscheinlich auch die Bindung von RaEm an Watte, Feuerschwamm, Meerschaum nach Bunzl[1450]) und an Meerschaum, Pt-Schwarz, Pt-Mohr nach Laborde[1464]) anzusehen. Inwieweit auch die „Absorption" der RaEm durch Paraffin, Wachs, Kautschuk und Zelluloid, wie sie von Curie und Danne[1460]) und Bunzl[1450]) beobachtet worden ist, eine Oberflächenerscheinung ist, oder ob hier wenigstens teilweise auch wahre Löslichkeit vorliegt, läßt sich wohl noch nicht entscheiden. Ebenfalls unsicher ist es, wie weit das Mitreißen der Emanation aus der Lösung durch ausgefällte Salze, das von Szeparowicz[1419]) besonders untersucht wurde, als Adsorption aufgefaßt werden kann. Über das Zurückhalten der Emanation in festen radioaktiven Präparaten, die wohl teilweise auf der Wirkung derselben Kräfte beruht, siehe S. 118—121.

Adsorption an glatten Oberflächen.

Inaktive Edelgase. Die einzige experimentelle Arbeit scheint in diesem Gebiet die grundlegende Untersuchung Langmuirs[1461]) über die Gasadsorption an Glimmer, Glas und Platin zu sein, die sich unter anderem auch auf die Adsorption von Argon erstreckte. Folgende Tabelle 231 (S. 459) enthält die wesentlichen Ergebnisse.

Die Zahlen in Spalte 4 bedeuten die bei der Temperatur T und Druck p an 5750 qcm Glimmer, bzw. 1966 qcm Glasoberfläche adsorbierte Gasmengen. Langmuir stellt dann die auf 1 qm adsorbierte Gasmenge q in Abhängigkeit vom Druck p durch die Gleichung

$$q = \frac{ab'p}{1 + ap}$$

dar; die aus dem Experiment sich ergebenden Werte von a und b' sind in Spalte 5 und 6 enthalten. Für $p = \infty$ ist $q = b'$, d. h. b' gibt die im Zustand der Sättigung für 1 qm adsorbierte Argonmenge an; Spalte 7 gibt diese Menge umgerechnet auf Anzahl der Molekeln für 1 qcm, und Spalte 8 die „Oberflächenbedeckung" β (mit dem aus der Dichte des flüssigen Argons bestimmten Molekulardurchmesser berechnet). Man sieht, daß eine vollständige monomolekulare Schicht auch im Sättigungszustand bei 90° abs. bei weitem noch nicht erreicht wird.

Emanationen. Die sog. „Kondensation" der Emanation aus einem Gas- oder Luftstrom an einer mit flüssiger Luft gekühlten Fläche (s. S. 122) muß meistens eine Adsorption sein. Bei gewöhnlicher Temperatur adsor-

Tabelle 231.

Adsorption von Argon an Glimmer und Glas nach Langmuir.

1	T° abs.	p dyn/qcm	Ads. Menge q cmm	a	b′	$N_0 \cdot 10^{-15}$	β
	2	3	4	5	6	7	8
Glimmer	90°	41,5	21,8	0,065	52,2	0,131	0,17
		28,6	19,5				
	155°	63,0	6,8	0,024	19,5	0,049	0,06
		36,0	5,2				
Glas	90°	73,0	9,4	0,051	60,0	0,151	0,20
		37,3	7,5				
		19,6	6,3				
		10,6	4,4				
		5,7	2,56				
		2,2	1,20				
		1,0	0,40				

bieren Al, Cu, Pb, Bi, Pt, Ag (sowie Glas und Quarz) nach Curie und Danne[1460]) die Emanation nur in sehr geringen Mengen; ebenso Cu, Messing, Pb und Pt nach Bunzl[1450]). Bei der Temperatur der flüssigen Luft wird aber die Adsorption sehr stark, und zwar an Metallen scheinbar stärker als an Glasflächen. Diese Erscheinung wurde von Rutherford und Soddy[67]) beim Durchleiten von RaEm und ThEm durch eine Kupferspirale entdeckt. Die Verflüchtigung der „kondensierten" **RaEm** wurde erst bei —150° merklich; Himstedt[161]) und Henriot[1452]) fanden für den „Siedepunkt" der adsorbierten Emanation in einem Kupferrohr Temperaturen zwischen —147° und —160°. Folgende Tabelle 232 zeigt die Ergebnisse von Laborde[1464, 1465]) und Boyle[1466]).

Tabelle 232.

„Verflüchtigungstemperatur" der RaEm.

RaEm an	Verflüchtigungstemperatur Laborde	Boyle Vers. I	Boyle Vers. II	RaEm an	Verflüchtigungstemperatur Laborde	Boyle Vers. I	Boyle Vers. II
Cu	—155°	—160°	—	Glas	—177°	—164,4°	—160,8°
Ag, Fe, Sn	—155°	—	—	„ versilb.	—175°	—161,5°	—
Pb	—	—160,5°	—161,7°				

Auf Grund der Ergebnisse von Laborde wird bei der Isolierung der RaEm durch „Kondensation" das Glasrohr oft mit einer Kupferspirale versehen (S. 122).

Nach Angaben von Rutherford und Soddy[67]) sollte die Kondensationstemperatur" für **ThEm** an Cu schon bei —120° liegen, während die „Verflüchtigung" in einem Gasstrom bei —155° beginnt. Für die **AcEm,** deren „Kondensation" an gekühlten Glasflächen von Goldstein[1462]) entdeckt wurde, gab Henriot[1452]) —143° als Temperatur der beginnenden „Verdampfung" (an einer Metalloberfläche) an. Es schien also

ein Unterschied in der Adsorption von RaEm, ThEm und AcEm vorhanden zu sein. Kinoshita[1463]) bestimmte die durch ein gekühltes Kupferrohr unkondensiert hindurchgehende Menge ThEm und AcEm in Abhängigkeit von Gasdruck und Temperatur, und fand ebenfalls Werte, die untereinander und mit den für die RaEm angegebenen nicht ganz übereinstimmten (ThEm kondensierte sich 2—3° höher als AcEm). Fleck[1467]) zeigte, daß bei hohen Gasdrucken die ThEm sich leichter (um etwa 5° höher) „kondensiert" als RaEm; im Vakuum ist das Verhältnis umgekehrt. Der Unterschied kann aber aus der Differenz der Zerfallskonstanten erklärt werden und widerspricht nicht der Isotopie der drei Emanationen. Loria[1468]) fand, daß die ersten Spuren der Verflüchtigung sich bei der ThEm wie bei der RaEm bei — 164° C zeigen; bei — 150° C ist etwa die Hälfte der ThEm verflüchtigt, bei — 125° praktisch die gesamte ThEm-Menge. Bei der RaEm soll der Verflüchtigungsvorgang denselben Temperaturverlauf zeigen, sich aber viel schneller abspielen.

Literaturverzeichnis.

Die Literatur ist systematisch geordnet, wobei Reihenfolge und Überschriften der einzelnen Abschnitte im allgemeinen der Anordnung des Stoffes im Text entsprechen. Innerhalb jedes Abschnittes folgen die Zitate chronologisch aufeinander. Das Verzeichnis enthält nur Arbeiten, die sich in irgendeiner Weise unmittelbar auf Edelgase beziehen; Untersuchungen allgemeiner Art, die im Text benutzt wurden, sind im Verzeichnis nicht enthalten, sondern in Fußnoten zitiert.

Das Verzeichnis bietet eine möglichst vollständige systematische Bibliographie der Edelgase. Arbeiten, die ihrem Inhalt nach zu mehreren Abschnitten gehören, sind nur an einer Stelle vollständig zitiert; an den andern Stellen ist die Nummer des Zitats wiederholt, damit unter jeder Überschrift alle zugehörigen Arbeiten Erwähnung finden.

Zusammenfassende Arbeiten über sämtliche Eigenschaften der Edelgase und Emanationen sind in den Abschnitten I und II des Literaturverzeichnisses vorausgestellt und mit lateinischen Buchstaben bezeichnet. Abschnitt III enthält die Einzelarbeiten.

I. Zusammenfassende Arbeiten über Edelgase.

A) W. Ramsay, „Die Gase der Atmosphäre". Deutsch von M. Huth. W. Knapp, Halle a. d. S. 1907.

B) W. Ramsay, G. Rudorf, „Die Edelgase". Handbuch der allgemeinen Chemie von Ostwald und Drucker, Bd. II. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1918.

C) „Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie." Achte Auflage, herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. System-Nummer 1, „Edelgase". Verlag Chemie, Leipzig—Berlin 1926.

D) M. Mugdan, „Argon und Helium". Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. I. Ferd. Enke, Stuttgart 1896.

E) M. W. Travers, „The rare gases"; in „Chemistry in the twentieth century", S. 82—87. London 1924.

II. Zusammenfassende Arbeiten über Emanationen.

F) G. v. Hevesy, „Bericht über die Emanationen". Jahrb. der Rad. und Elektronik, **10**, 198 (1912); vgl. a. Debierne Nr. 69.

G) St. Meyer, E. v. Schweidler, „Die Radioaktivität". B. G. Teubner, Leipzig 1916*).

H) H. Henrich, „Chemie und chemische Technologie radioaktiver Stoffe". Julius Springer, Berlin 1918.

I) W. Bothe, St. Meyer, O. Hahn, „Radioaktivität". Aus „Handbuch der Physik" von Geiger und Scheel, Bd. XXII, S. 179—306. Julius Springer, Berlin 1926. Vgl. auch die Lehrbücher der Radioaktivität von Frau M. Curie, Rutherford, Soddy, v. Hevesy und Paneth, Maurice Curie.

*) 1927 in zweiter Auflage erschienen.

III. Einzelarbeiten.

Vorkommen, Darstellung und Anwendung.

1. Entdeckung der Edelgase.

Entdeckung des Argons.

1) H. Cavendish, Phil. Trans. **75**, 372 (1785).
2) Lord Rayleigh, Nature **46**, 512 (1892).
3) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **53**, 134 (1893).
4) Lord Rayleigh, W. Ramsay, Phil. Trans. [A] **186**, 187 (1895); Z. phys. Chem. **16**, 344 (1895); Proc. Roy. Soc. **57**, 265 (1895).
5) W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **57**, 287 (1895); Phil. Trans. [A] **186**, 243 (1895); Z. phys. Chem. **16**, 370 (1895).
6) W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. **57**, 293 (1895).
7) H. F. Newall, Proc. Roy. Soc. **57**, 346 (1895).
8) O. Neovius, Wied. Ann. **66**, 162 (1898).
8a) F. Fischer, V. Froboese, Ber. Dt. Chem. Ges. **44**, 92 (1910).
8b) M. W. Travers, Nature **115**, 121 (1925).

Entdeckung des Heliums.

1. Auf der Sonne.

9) J. Janssen, Compt. rend. **67**, 494, 838 (1868).
9a) J. Janssen, Compt. rend. **68**, 367 (1869).
10) Rayet, Compt. rend. **67**, 757 (1868).
11) J. Herschel, Proc. Roy. Soc. **16**, 104 (1868).
12) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **17**, 91 (1868); Compt. rend. **67**, 836 (1868).
13) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **17**, 131 (1868); Phil. Trans. **159**, 428 (1869).
14) Secchi, Compt. rend. **67**, 937, 1018 (1868).
15) J. Janssen, Compt. rend. **68**, 112 (1869).
16) J. Herschel, Proc. Roy. Soc. **17**, 62 (1869).
17) Rayet, Compt. rend. **68**, 320 (1869).
18) E. Frankland, N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **17**, 288 (1869); Phil. Mag. [4] **38**, 66 (1869).
19) Secchi, Compt. rend. **67**, 1123 (1868).
20) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **18**, 354 (1870).
21) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **18**, 179 (1869); Compt. rend. **70**, 1390 (1869).
22) C. A. Young, Amer. J. Sci. [3] **4**, 356 (1872).
23) Secchi, Compt. rend. **68**, 237, 359 (1869).
24) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **62**, 52 (1897).
25) N. Lockyer, Nature **53**, 319 (1896).
25a) N. Lockyer, Nature **53**, 342 (1896).

2. Auf der Erde.

26) L. Palmieri, Rend. Accad. Napoli **20**, 233 (1881).
26a) R. Nasini, F. Anderlini, Rend. Accad. Linc. [5] **13**, I, 368 (1904).
27) F. W. Hillebrandt, Bull. U. S. Geol. Surv. **78**, 43 (1891).
28) W. Ramsay, Compt. rend. **120**, 660 (1895); Proc. Roy. Soc. **58**, 65 (1895); Nature **51**, 512, 543, (1895); J. chem. Soc. **67**, 1107 (1895).
29) W. Crookes, Nature **51**, 543 (1895).
30) P. F. Cleve, Compt. rend. **120**, 834 (1895).
31) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **58**, 67 (1895); Nature **52**, 8 (1896).
32) W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. **58**, 81 (1895).
33) N. A. Langlet, Z. anorg. Chem. **10**, 289 (1895).

Einheitlichkeit des Heliums.

34) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **58**, 113, 116 (1895).
34a) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **58**, 192 (1895).

35) H. Deslandres, Compt. rend. **120**, 1112, 1331 (1895).
36) C. Runge, Nature **52**, 128 (1895).
37) W. Huggins, Chem. News **71**, 283 (1895).
38) W. Huggins, Chem. News **72**, 27 (1896).
39) G. E. Hale, Astrophys. J. **2**, 165, 384 (1895).
40) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **59**, 4 (1895).
41) C. A. Young, Nature **52**, 458 (1895).
42) A. Palmer, Phil. Mag. [5] **40**, 547 (1895).
43) J. F. Mohler, L. E. Jewell, Astrophys. J. **3**, 351 (1896).
44) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **58**, 193 (1895).
45) C. Runge, F. Paschen, Nature **52**, 520 (1895).
Runge, Paschen, Nr. 772.
46) C. Runge, F. Paschen, Ber. Akad. Berlin **1895**, 759; Phil. Mag. [5] **40**, 297 (1895).
47) C. Runge, F. Paschen, Astrophys. J. **3**, 4 (1896).
48) W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. **59**, 325 (1896).
49) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **59**, 342 (1896).
50) A. Hagenbach, Wied. Ann. **60**, 124 (1897).
51) W. Ramsay, J. N. Collie, Proc. Roy. Soc. **60**, 206 (1897).
52) M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. **60**, 449 (1897).
53) W. Ramsay, M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. **60**, 316 (1898).
53a) J. S. Ames, W. H. Humphreys, Astrophys. J. **5**, 97 (1897).

Entdeckung des Kryptons, Neons und Xenons.

54) W. Ramsay, M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. **63**, 405 (1898); Z. phys. Chem. **26**, 362 (1898).
55) W. Ramsay, M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. **63**, 437 (1898); Z. phys. Chem. **26**, 564 (1898).
55a) W. Ramsay, M. W. Travers, Chem. News **78**, 154 (1898).

Erste allgemeine Arbeiten über die Edelgase.

56) W. Ramsay, J. N. Collie, M. W. Travers, J. chem. Soc. **67**, 684 (1895).
57) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **59**, 198 (1896); Z. phys. Chem. **19**, 364 (1896).
58) W. Ramsay, J. N. Collie, Proc. Roy. Soc. **60**, 53 (1897).
59) W. Ramsay, M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. **64**, 183 (1899); Z. phys. Chem. **28**, 241 (1899).
59a) C. Ladenburg, C. Krügel, Ber. Akad. Berl. **1900**, 211, 727.
60) W. Ramsay, M. W. Travers, Phil. Trans. [A] **197**, 47 (1901); Z. phys. Chem. **38**, 641 (1901).

Entdeckung der Emanationen.

61) E. Rutherford, Phil. Mag. [5] **49**, 1 (1900); Phys. Z. **1**, 347 (1900).
61a) E. Rutherford, Phil. Mag. [5] **49**, 161 (1900); Phys. Z. **2**, 429 (1901).
62) E. Dorn, Abh. Naturf. Ges. Halle (1900).
63) F. Giesel, Ber. Dt. Chem. Ges. **36**, 342 (1902).
63a) F. Giesel, Ber. Dt. Chem. Ges. **37**, 1696 (1903).
64) A. Debierne, Compt. rend. **136**, 446 (1903).
65) E. Rutherford, F. Soddy, Phil. Mag. [6] **4**, 569 (1902).
66) E. Rutherford, F. Soddy, Phil. Mag. [6] **5**, 445 (1903).
67) E. Rutherford, F. Soddy, Phil. Mag. [6] **5**, 561 (1903).
68) W. Ramsay, J. N. Collie, Proc. Roy. Soc. **73**, 470 (1904).
69) A. Debierne, Ann. Physique [9] **3**, 18 (1915).

Suche nach weiteren Edelgasen.

70) G. D. Liveing, J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **67**, 467 (1900).
71) J. E. Coates, Proc. Roy. Soc. **78**, 479 (1905); Z. phys. Chem. **58**, 625 (1906).
72) F. Bordas, Touplain, Compt. rend. **147**, 591 (1908).
73) H. E. Watson, Proc. Roy. Soc. [A] **81**, 181 (1908).

74) G. D. Liveing, J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **68**, 389 (1901).
74a) R. Schmidt, Verh. Dt. Phys. Ges. [3] **8**, 277 (1906).
75) R. B. Moore, Proc. Roy. Soc. [A] **81**, 195 (1908).
76) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. [A] **101**, 290 (1922).
77) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. [A] **103**, 462 (1923).

Benennung der Edelgase.

Rayleigh, Ramsay Nr. 4; Ramsay, Travers Nr. 54, 55, 55a; Rutherford Nr. 61; Ramsay, Collie Nr. 68; Gray, Ramsay Nr. 1196.
78) Intern. Kommiss. für Atomgewichte, Ber. Dt. Chem. Ges. **45**, 3 (1912).
78a) C. Schmidt, Z. anorg. Chem. **103**, 79 (S. 114) (1918).
78b) J. Perrin, Ann. Physique [9] **11**, 5 (S. 79) (1919).
78c) E. Q. Adams, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 2205 (1920).
78d) Dt. Atomgewichtskommission, Ber. Dt. Chem. Ges. **54**, A, 181 (1921).
78e) Intern. Komit. für chem. Elemente, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 870 (1923).
78f) St. Meyer, Jb. Rad. **19**, 344 (1922).

2. Vorkommen der Edelgase.

In der Luft an der Erdoberfläche.

1. Helium, Neon.

Rayleigh Nr. 57; Kayser Nr. 117; Friedländer Nr. 937.
79) E. C. C. Baly, Nature **58**, 545 (1898).
80) W. Crookes, Nature **58**, 570 (1898).
81) W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. [A] **76**, 111 (1905).
82) W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. [A] **80**, 599 (1908).
83) G. Claude, Compt. rend. **148**, 1454 (1909).
Wigand Nr. 100; Watson Nr. 1187.

2. Argon.

84) Th. Schloesing fils, Compt. rend **121**, 525, 604 (1895).
85) A. M. Kellas, Proc. Roy. Soc. **59**, 66 (1895).
86) W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. **64**, 181 (1899).
87) H. Moissan, Compt. rend. **137**, 600 (1903).
87a) E. Moles, Anal. soc. españ. **24**, 560 (1926); Gazz. chim. **56**, 915 (1926).

3. Krypton, Xenon.

88) W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. **71**, 421 (1903); Z. phys. Chem. **44**, 74 (1903).
Ramsay Nr. 82; Moureu Nr. 115.
88a) E. Rabinowitsch, Z. angew. Chem. **39**, 737 (1926).
88b) Ch. Moureu, A. Lepape, Compt. rend. **183**, 171 (1926).

4. Emanation.

88c) J. Elster, H. Geitel, Phys. Z. **5**, 11 (1904).
89) A. S. Eve, Phil. Mag. [6] **14**, 724 (1907).
89a) A. S. Eve, Phil. Mag. [6] **16**, 622 (1908).
90) G. C. Ashman, Amer. J. Sci. [4] **26**, 119 (1908).
91) J. Satterly, Phil. Mag. [6] **16**, 584 (1908).
91a) J. Satterly, Phil. Mag. [6] **20**, 1 (1910).
92) J. R. Wright, O. F. Smyth, Phys. Z. **15**, 31 (1914).
92a) J. R. Wright, O. F. Smyth, Phys. Rev. [2], **5**, 459 (1915).
93) J. Olujič, Jb. Rad. **15**, 158 (1918).
94) R. Zlatarovič, Ber. Akad. Wien **129** IIa, 59 (1920).
94a) H. Gerdien, Nachr. Göttingen **5**, 59 (1907).

94b) K. W. F. Kohlrausch, Ber. Akad. Wien **115** IIa, 1321 (1906).
94c) K. W. F. Kohlrausch, Ber. Akad. Wien **119** IIa, 1577 (1910).
94d) K. Kurz, Phys. Z. **9**, 177 (1908).
94e) K. Kurz, Ber. Akad. München **25**, 1 (1909).
94f) V. F. Hess, Ber. Akad. Wien **119** IIa, 145, 507 (1910).
94g) E. Schroedinger, Ber. Akad. Wien **122** IIa, 2023 (1913).
94h) S. Kinoshita, S. Nishikawa, S. Ono, Phil. Mag. [6] **22**, 821 (1911).
94i) S. Sato, Rep. Univ. Tohoku **2**, 171 (1913).
95) S. J. Mauchly, Naturw. **13**, 539 (1925); Phys. Rev. [2] **25**, 254 (1925).
96) V. F. Hess, W. Schmidt, Phys. Z. **19**, 109 (1918).
96a) W. Schmidt, Phys. Z. **27**, 371 (1926).
Weitere Literatur s. Meyer und v. Schweidler (G), S. 467.

In höheren Atmosphärenschichten.

97) L. Cailletet, Compt. rend. **124**, 486 (1897).
98) L. Tesseirenc de Bort, Compt. rend. **147**, 219 (1908).
99) O. Tetens, Erg. Obs. Lindenberg **6**, 219 (1911).
100) A. Wigand, Phys. Z. **17**, 396 (1916).
101) H. Bongards, Phys. Z. **25**, 679 (1924).
101a) A. Wigand, Phys. Z. **25**, 684 (1924); Fortschr. d. Chem., Phys. und phys. Ch. **18**, 5 (1925).
102) G. D. Hinrichs, Compt. rend. **131**, 442 (1900).
Dewar Nr. 312.
103) J. Hann, Meteor. Z. **20**, 122 (1903).
104) W. H. Humphreys, Bull. Mount Weather II, Nr. 2 (1910).
105) J. H. Jeans, Bull. Mount Weather II, Nr. 6 (1910); „Dynamical theory of gases", 4. Aufl. S. 337.
106) A. Wegener, Phys. Z. **12**, 170, 214 (1911); Z. anorg. Chem. **75**, 107 (1912).
107) A. Veronnet, Compt. rend. **167**, 636 (1918).
108) L. Vegard, Hdb. der Radiologie von E. Marx VI, 505 (1925).
109) J. C. McLennan, G. M. Shrum, Nature **115**, 382, 607 (1925); Proc. Roy. Soc. [A] **108**, 501 (1925).
Hess, Schmidt Nr. 96; Schmidt Nr. 96a.

In Niederschlägen, Gewässern und in der Bodenluft.

Rayleigh, Ramsay Nr. 4; Schloesing Nr. 84; Sieveking, Lautenschläger Nr. 123; Dewar Nr. 1442.
110) L. Troost, L. Ouvrard, Compt. rend. **121**, 798 (1895).
111) A. Gautier, Ch. Moureu, Compt. rend. **152**, 546 (1911); J. de Pharm. Chim. [7] **3**, 391 (1911).
Lit. über Em-Gehalt s. Meyer und v. Schweidler (G), S. 469 (Niederschläge), S. 453 (Gewässer), S. 471 (Bodenluft); sowie bei Gockel Nr. 116, S. 55.

In Organismen.

Mc Donald, Kellas Nr. 632; Schloesing, Richard Nr. 632a; Zaleski Nr. 632b; Regnard, Schloesing Nr. 632c; Tolomey Nr. 632d; Pictet, Scherrer, Helfer Nr. 628, 632e; Hackspill, Rollet Nr. 632g; Hackspill, Rollet, Nicloux Nr. 632f.

In Naturgasen.

1. Allgemeines.

111a) A. Gautier, Compt. rend. **132**, 932 (1901).
111b) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **79**, 436 (1907).
112) B. Walter, Phys. Z. **12**, 178 (1911).

113) Ch. Moureu, J. Chim. phys. **11**, 63 (1913).
114) Ch. Moureu, A. Lepape, Ann. Chim. [9] **4**, 137 (1915).
114a) Ch. Moureu, A. Lepape, Ann. Chim. [9] **5**, 5, 225 (1916).
115) Ch. Moureu, J. Chem. Soc. **123**, 1905 (1923).
115a) Ch. Moureu, J. de Pharm. Chim. **4**, 500 (1926).
Rogers Nr. 164.
115b) S. C. Lind, Proc. Acad. Washingt. **11**, 772 (1925).
Lepape Nr. 301.
116) A. Gockel, „Die Radioaktivität von Boden und Quellen", Braunschweig, 1914, Friedr. Vieweg & Sohn.
Meyer, v. Schweidler (G), S. 451—455.

2. Quellgase.

117) H. Kayser, Chem. Ztg. **19**, 1549 (1895); Chem. News **72**, 89 (1895).
118) M. Bamberger, Wien. Monatsh. **17**, 604 (1896).
119) M. Bamberger, A. Landsiedl, Wien. Monatsh. **19**, 114 (1898).
120) A. Hermann, F. Pesendorfer, Phys. Z. **6**, 70 (1905).
121) P. Ewers, Phys. Z. **7**, 224 (1906).
122) F. Henrich, Ber. Dt. Chem. Ges. **41**, 4196 (1908).
122a) v. Sury, Mitt. Naturforscher. Ges. Freiburg (Schw.), II, 1 (1906); Chem. Zentralbl. **1907** I, 1282.
123) H. Sieveking, L. Lautenschläger, Phys. Z. **13**, 1043 (1912); Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **14**, 910 (1912).
124) F. Henrich, Ber. Dt. Chem. Ges. **53**, 1940 (1920).
125) F. Henrich, G. Prell, Ber. Dt. Chem. Ges. **55**, 3021, 3026 (1922).
126) K. Aschoff, „Die Radioaktivität der deutschen Heilquellen", München 1925.

127) Ch. Bouchard, Compt. rend. **121**, 392 (1895).
128) Ch. Moureu, Compt. rend. **121**, 819 (1895).
129) Ch. Moureu, Compt. rend **135**, 1335 (1902).
130) Ch. Moureu, Compt. rend. **139**, 852 (1904).
131) Ch. Moureu, Compt. rend. **142**, 1155 (1906).
132) Ch. Moureu, R. Biquard, Compt. rend. **143**, 180 (1906).
133) Ch. Moureu, R. Biquard, Compt. rend. **143**, 795 (1908).
134) Ch. Moureu, R. Biquard, Compt. rend. **146**, 435 (1909).
135) Ch. Moureu, A. Lepape, Compt. rend. **149**, 1171 (1911).
136) Ch. Moureu, A. Lepape, Compt. rend. **152**, 934 (1911).
137) Ch. Moureu, A. Lepape, Compt. rend. **152**, 1533 (1911).
Gautier, Moureu Nr. 111.
138) F. Diaz de Rada, Chem. Ztg. **36**, 688 (1912).
139) Ch. Moureu, A. Lepape, Compt. rend. **155**, 197 (1912).
140) G. Massol, Compt. rend. **151**, 1124 (1910).
141) Ch. Bouchard, M. Degrez, Compt. rend. **123**, 969 (1896).
142) H. Moissan, Compt. rend. **135**, 1278 (1902).
143) F. Parmentier, A. Hurion, Compt. rend. **130**, 1190 (1900).
Moureu, Lepape Nr. 160; Nasini, Anderlini, Salvadori Nr. 169.
143a) R. Nasini, G. Porlezza, Atti Inst. Veneto [9] **1**, 725 (1917).

144) A. Kellas, W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. **59**, 68 (1895).
145) P. Bedson, S. Shaw, Proc. Chem. Soc. **11**, 143 (1895).
146) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **60**, 56 (1896).
147) W. Ramsay, M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. Lond. **60**, 441 (1896).
148) W. Ramsay, Chem. News **105**, 133 (1912).
149) I. Masson, W. Ramsay, J. Chem. Soc. **101**, 1370 (1912).

149a) Ch. Moureu, A. Lepape, H. Moureu, M. Geslin, Compt. rend. **182**, 602 (1926).
149b) Yamada, J. Chem. Soc. Japan **43**, 884 (1922).

Lit. über Em-Gehalt s. Ramsay, Rudolf (B), S. 303 ff., 405; Gockel Nr. 116; Meyer, v. Schweidler (G), S. 453.

3. Trockene Gasquellen.

150) A. Voller, B. Walter, Jb. Hamburg. Wiss. Anst. **28**, 45 (1910).
151) E. Czakó, Z. anorg. Chem. **82**, 249 (1913).
151a) H. Gehlen, Diss. Univ. Berlin 1927; F. Paneth, K. Peters, H. Gehlen, erscheint in der Z. phys. Chem. 1928.
152) E. Erdmann, Ber. Dt. Chem. Ges. **43**, 777 (1910).
153) Hurmuzescu, Petroleum **3**, 235 (1907).
154) G. v. d. Borne, Z. Dt. Geol. Ges. **58**, 20 (1906).
155) P. Ludewig, E. Lorenser, Z. Phys. **22**, 178 (1924).

156) Th. Schloesing fils, Compt. rend. **123**, 233 (1896).
157) Ch. Moureu, A. Lepape, Compt. rend. **153**, 847 (1911).
158) Ch. Moureu, A. Lepape, Compt. rend. **153**, 1043 (1911).
159) Ch. Moureu, A. Lepape, Compt. rend. **158**, 598 (1914).
160) Ch. Moureu, A. Lepape, Compt. rend. **171**, 941 (1920).
Moureu Nr. 113, 115; Moureu, Lepape Nr. 114, 114a; McLennan Nr. 166, 304.
161) F. Himstedt, Phys. Z. **5**, 210 (1904); Ann. Phys. [4] **13**, 573 (1904).

162) A. J. Lukaschuk, W. G. Chlopin, Compt. rend. Acad. Russ. **1924**, 121
Chlopin, Lukaschuk Nr. 402.

163) H. P. Cady, D. F. McFarland, J. Amer. Chem. Soc. **29**, 1523 (1907).
164) G. S. Rogers, U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. Nr. 121 (1921).
165) C. W. Seibel, Met. Chem. Engin. May 1917.
Moore Nr. 292, 294, 300.
166) J. C. McLennan, Bull. Mines Branch, Dep. of Mines, Canada Nr. 31 (1920).
166a) J. C. McLennan, Nature **117**, 93 (1926).
McLennan 304.
167) E. F. Burton, Phys. Z. **5**, 511 (1904).
168) J. C. McLennan, Nature **70**, 151 (1904).

168a) J. Clay, Versl. Akad. Amsterd. **34**, 337 (1925).
168b) Harris, J. Inst. Petrol. Techn. **7**, 14 (1921).

4. Vulkanische Gase, heiße Quellen.

169) R. Nasini, F. Anderlini, R. Salvadori, Atti Acc. Linc. Mem. [5] **2**, 375 (1895); Gazz. chim. **28** I, 81 (1898).
170) R. Nasini, F. Anderlini, R. Salvadori, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **7** II, 73 (1898); Nature **58**, 269 (1898).
171) R. Nasini, F. Anderlini, R. Salvadori, Atti Acc. Linc. Mem. [5] **5**, 25 (1904); Gazz. chim. **36** I, 429 (1906).
172) A. Gautier, Compt. rend. **148**, 1708 (1909).
173) A. Gautier, Compt. rend. **149**, 84 (1909).
174) A. Piutti, E. Boggio-Lera, Atti Acc. Linc. Mem. [5] **14**, 871 (1925). Rend. Acc. Napoli **30**, 92 (1924).
175) G. Porlezza, G. Norzi, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **20** II, 338 (1911).

176) H. Moissan, Compt. rend. **135**, 1085 (1902).
177) H. Moissan, Compt. rend. **138**, 936 (1904).
178) K. Prytz, Th. Torkelsson, Overs. Danske Selsk. **1905**, 317.
179) Th. Torkelsson, Overs. Danske Selsk. **1910**, 182.
180) A. L. Day, E. S. Shepherd, Compt. rend. **157**, 958 (1913).
180a) A. L. Day, E. S. Shepherd, Compt. rend. **157**, 1027 (1913).
181) E. S. Shepherd, Bull. Hawai. Volc. Obs. **7**, 94 (1919).
181a) E. S. Shepherd, Bull. Hawai. Volc. Obs. **8**, 65 (1920).
181b) E. S. Shepherd, Bull. Hawai. Volc. Obs. **9**, 86 (1921).
182) E. T. Allen, J. Franklin Inst. **193**, 29 (1922).

In Mineralien.

1. Erste Arbeiten.

Lockyer Nr. 31, 34a; Ramsay Nr. 48; Ramsay, Collie, Travers Nr. 56; Ramsay, Travers Nr. 147, sowie
183) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **59**, 1 (1895).
184) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **60**, 133 (1896).

2. Zustand der Gase in Mineralien.

185) W. Tilden, Proc. Roy. Soc. **59**, 218 (1896).
186) W. Tilden, Proc. Roy. Soc. **60**, 453 (1896).
187) W. Ramsay, M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. **62**, 325 (1897).
188) M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. **64**, 130 (1898).
189) J. Thomsen, Z. phys. Chem. **25**, 112 (1898).
190) V. Kohlschütter, Lieb. Ann. **357**, 158 (1901).
191) M. W. Travers, Z. phys. Chem. **61**, 241 (1908).
Moss Nr. 282; Strutt Nr. 283; Gray Nr. 284; Wood Nr. 285; Sieverts, Bergner Nr. 1431.

3. He-Gehalt der Mineralien.

Ramsay Nr. 48; Ramsay, Collie, Travers Nr. 56; Ramsay, Travers Nr. 147, 187; Travers Nr. 188; Thomsen Nr. 189; Kohlschütter Nr. 190.
192) W. Ramsay, Nature **69**, 533 (1904).
193) W. R. Dunstan, G. S. Blake, Proc. Roy. Soc. [A] **76**, 253 (1905).
194) E. H. Büchner, Proc. Roy. Soc. [A] **78**, 385 (1906); Jb. Rad. **3**, 372 (1906).
195) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **76**, 88 (1905).
196) J. Thomsen, Overs. Danske Selsk. **1904**, 53 (1904).
Strutt Nr. 111b.
197) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **80**, 56 (1907).
198) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **80**, 572 (1907).
199) F. Bordas, Compt. rend. **146**, 628, 896 (1908).
200) A. A. C. Swinton, Proc. Roy. Soc. [A] **82**, 176 (1909).
201) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **81**, 272 (1908).
202) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **83**, 96 (1909).
203) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **83**, 298 (1909).
204) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **84**, 194 (1910).
205) A. Piutti, Radium **7**, 142 (1910).
Piutti Nr. 212, 214, 220, 221; Adams Nr. 216; Soddy Nr. 366, 218; Peters Nr. 287.
206) R. C. Wells, J. Franklin Inst. **189**, 779 (1920).
207) J. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan **1**, 253 (1926).

4. Altersbestimmung.

Rutherford Nr. 552, S. 368; Strutt Nr. 201, 202, 203, 204.
208) J. Joly, Phil. Mag. [6] **22**, 357 (1911).
209) R. W. Lawson, Naturw. **5**, 429, 452 (1917).

5. Mineralien mit zu hohen He-Zahlen.

210) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **81**, 278 (1908).
211) S. Valentiner, Kali **6**, 1 (1912).
Strutt Nr. 198, 204.
212) A. Piutti, Radium **7**, 146 (1910).
213) A. Piutti, Radium **8**, 13 (1911).
214) A. Piutti, Atti Accad. Linc. Rend. [5] **22** I, 140 (1913).
214a) P. Günther, Dissertation Berlin (1927); F. Paneth und P. Günther, erscheint in der Z. phys. Chem. (1928).

6. Mineralien mit zu kleinen He-Zahlen.

Strutt Nr. 195.

215) R. Nasini, Atti Accad. Linc. Rend. [5] **13** II, 207, 325 (1904).
216) E. P. Adams, Amer. J. Sci. [4], **19**, 321 (1905).
217) Grossmann, Compt. rend. **148**, 991 (1909).
218) F. Soddy, Radium **7**, 295 (1910).
219) W. Marckwald, A. S. Russel, Jb. Rad. **8**, 457 (1911).
220) A. Piutti, Radium **7**, 178 (1910).
221) A. Piutti, Radium **8**, 204 (1911).
222) G. Porlezza, G. Norzi, Atti Accad. Linc. Rend. [5] **20** I, 935 (1911).

7. Argon, Neon, Krypton in Mineralien.

223) W. R. E. Hodgkinson, Chem. News **71**, 248 (1895).
224) C. Runge, F. Paschen, Nature **53**, 245 (1896).
225) A. Gautier, Compt. rend. **132**, 58 (1901).
226) R. J. Strutt, Nature **75**, 102 (1906).
227) R. J. Strutt, Nature **75**, 271 (1906).
228) E. S. Kitchin, W. G. Winterson, J. Chem. Soc. **89**, 1568 (1906).
229) A. v. Antropoff, Z. Elektrochem. **14**, 585 (1908).
229a) A. v. Antropoff, Z. Elektrochem. **15**, 144 (1909).
230) C. F. Hogley, Phil. Mag. [6] **18**, 672 (1909).
231) F. Henrich, W. Eichhorn, Z. angew. Chem. **25**, 468 (1912).
232) F. Henrich, Z. Elektrochem. **22**, 64 (1916).
Adams Nr. 216; Travers, Senter, Jaquerod Nr. 288; Travers Nr. 280 (S. 247).

8. Emanation.

Zusammenfassende Berichte über die Radioaktivität der Gesteine und Mineralien:

233) G. v. d. Borne, Jb. Rad. **2**, 77 (1905).
234) J. Joly, „Radioactivity and Geology“, Kap. 3. London 1909.
235) J. Joly, Phil. Mag. [6] **24**, 694 (1912).
236) E. H. Büchner, Jb. Rad. **10**, 516 (1913).
Gockel Nr. 116.
237) A. Holmes, Geol. Mag. **2**, 60, 102 (1915).
S. a. Meyer, v. Schweidler (G), S. 438.
237a) J. Joly, J. chem. Soc. **125**, 897 (1924).

Gesamtmenge der Edelgase auf der Erde.

Rogers Nr. 164; Moureu Nr. 113.
238) J. Stoney, Proc. Roy. Soc. **17**, 1 (1868).
239) J. Stoney, Trans. Dublin Soc. **6**, 305 (1898); Astrophys. J. **7**, 25 (1898).
240) S. R. Cook, Astrophys. J. **11**, 36 (1900).
241) G. H. Bryan, Phil. Trans. [A] **196**, 1 (1900); Proc. Roy. Soc. **66**, 335 (1900).
242) J. Stoney, Astrophys. J. **11**, 251, 357 (1900).
243) J. Stoney, Astrophys. J. **12**, 201 (1900).
244) E. Rogowsky, Astrophys. J. **14**, 234 (1901).
245) G. H. Bryan, Nature **66**, 54 (1902).
246) E. Rogowsky, Nature **66**, 222 (1902).
247) J. Stoney, Nature **69**, 247 (1904).
248) S. R. Cook, Nature **69**, 487 (1904).
249) J. Stoney, Phil. Mag. [6] **7**, 690 (1904); Astrophys. J. **20**, 69 (1904).
250) J. W. Ewans, Nature **77**, 535 (1908).
250a) E. A. Milne, Trans. Cambridge Soc. **22**, 483 (1922).
250b) J. E. Jones, Trans. Cambridge Soc. **22**, 534 (1922).
250c) J. H. Jeans, „Dynamical theory of Gases“, 4. Aufl., Cambridge 1925, S. 342.
251) F. W. Aston, Nature **114**, 786 (1925).

Kosmisches Vorkommen der Edelgase.

1. Meteoriten.

252) W. Ramsay, Compt. rend. **120**, 1049 (1895); Nature **52**, 224 (1895). Ramsay, Travers Nr. 147; Strutt Nr. 198; Paneth, Günther Nr. 214a.

2. Sonne.

253) E. Pringsheim, „Vorlesungen über die Physik der Sonne". Verl. Teubner, Leipzig 1910.
254) E. Pringsheim, „Physik der Sonne" in „Kultur der Gegenwart", Bd. IV. Verl. Teubner, Leipzig 1921.
255) H. Kreusler, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **6**, 197 (1904).
256) W. M. Mitchell, Astrophys. J. **22**, 4 (1905).
257) W. M. Mitchell, Astrophys. J. **24**, 78 (1906).
258) J. N. Lockyer, Phil. Trans. [A] **187**, 551 (1893).
259) J. N. Lockyer, Phil. Trans. [A] **197**, 191 (1901).
260) F. W. Dyson, Phil. Trans. [A] **206**, 403 (1906).

261) S. A. Mitchell, Astrophys. J. **17**, 224 (1903).
262) S. A. Mitchell, Astrophys. J. **38**, 407 (1913).
263) G. D. Liveing, Proc. Cambridge Soc. **12**, 87 (1904).
264) J. N. Lockyer, F. E. Baxandall, Phil. Trans. [A] **201**, 205 (1903).

265) F. W. Dyson, Astron. Nachr. **192**, 81 (1912); Phys. Z. **13**, 1158 (1912); Nature **90**, 393 (1912).
266) S. A. Mitchell, Astron. Nachr. **192**, 265 (1912).
267) J. Evershed, Nature **91**, 171 (1913).

3. Sterne.

268) P. Guthnick, „Physik der Fixsterne", in „Kultur der Gegenwart", Bd. IV. Verl. Teubner, Leipzig 1921.
269) K. F. Küstner, Nature **91**, 357 (1913).
270) M. B. Snyder, Science **29**, 865 (1909).
271) H. Giebeler, Astron. Nachr. **191**, 393 (1912).
272) J. N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **61**, 148 (1897).
273) J. N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **62**, 52 (1897).
274) M. N. Saha, Phil. Mag. [6] **40**, 472 (1920).
275) M. N. Saha, Phil. Mag. [6] **41**, 267 (1921).
276) M. N. Saha, Phil. Mag. [6] **41**, 809 (1921).
277) M. N. Saha, Proc. Roy. Soc. [A] **99**, 135 (1921).
278) M. N. Saha, Z. Phys. **6**, 40 (1921).
279) S. Rosseland, Nature **114**, 859 (1924).

3. Darstellung der Edelgase.

280) M. W. Travers, „Experimentelle Untersuchungen von Gasen". Deutsch von Estreicher. Verl. Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1905.
281) W. Ramsay, „Darstellung der Edelgase". Stähler's Handb. der Methoden der anorg. Chemie. Bd. IV, S. 17, 1916/26.

Heliumdarstellung aus Mineralien.

Heliumabgabe beim Pulvern und Erhitzen.

282) R. J. Moss, Trans. Dublin Soc. [2] **8**, 153 (1906).
283) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **82**, 166 (1909).
284) J. A. Gray, Proc. Roy. Soc. [A] **82**, 301 (1909).
285) D. O. Wood, Proc. Roy. Soc. [A] **84**, 70 (1910). Sieverts, Bergner Nr. 1431.

Darstellung des He aus Mineralien.

Langlet Nr. 33; Travers Nr. 280, S. 111; Strutt Nr. 195, 198, 201, 203; Lilienfeld Nr. 399; Sieverts, Bergner Nr. 1431; Holborn, Schultze Nr. 1297; Ewers Nr. 1124b.

286) J. Stark, A. Fischer, H. Kirschbaum, Ann. Phys. [4] **40**, 499 (S. 514) (1913).
287) K. Peters, Naturw. **13**, 746 (1925).
288) M. W. Travers, G. Senter, A. Jaquerod, Phil. Trans. [A] **200**, 171 (1903); Z. phys. Chem. **45**, 451 (1903).

Heliumdarstellung aus Naturgasen.

Aus Quellgasen.

289) J. Dewar, Chem. News **84**, 293 (1901).
Moureu Nr. 291 (Diskussion); Bouty Nr. 1109; Lepape Nr. 301.

Aus Erdgasen.

1. In den Vereinigten Staaten.

290) F. G. Cottrell, Chem. met. Engin. **20**, 104 (1919).
291) F. G. Cottrell, Chim. Ind. **2**, 525 (1919).
292) R. B. Moore, J. Franklin Inst. **191**, 145 (1921).
293) R. B. Moore, Trans. Amer. electrochem. Soc. **39**, 39 (1921).
294) R. B. Moore, Nature **111**, 88 (1923).
295) P. Damm, Z. angew. Chem. **35**, 121 (1922).
296) Gohlcke, Umschau **23**, 487 (1919).
297) Davis, Eng. Min. J. **109**, 84 (1920).
298) W. Lesnianski, Przemysl Chem. **3**, 53 (1920).
299) A. G. Worobjew, Neft. i Slanz. Chos. **4**, 668 (1923).
300) R. B. Moore, J. Ind. Engin. Chem. **18**, 198 (1926).
301) A. Lepape, Techn. moderne **19**, 1 (1927).
302) R. R. Bottoms, Amer. Pat. Nr. 1569943 (1924); Chem. Zentralbl. **1926** I, 3620 (1926).
Moffett Nr. 445; Porlezza Nr. 308.

2. In Canada.

303) J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. Canada **13**, III, 53 (1919).
304) J. C. McLennan, J. chem. Soc. **117**, 923 (1920).
305) E. Edwards, R. T. Elworthy, Proc. Roy. Soc. Canada **13**, III, 47 (1919).
306) R. J. Lang, Proc. Roy. Soc. Canada **17**, III, 181 (1923).
McLennan, Shrum Nr. 436, 437.
307) M. Bridel, J. Pharm. Chim. **22**, 428 (1920).

3. In Italien.

308) G. Porlezza, Gior. Chim. ind. appl. **2**, 638, 687 (1920).

Fraktionierung der Luft.

Allgemeines.

309) G. Claude, „Flüssige Luft", Deutsche Bearbeitung von L. Kolbe. Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1920.
310) G. Claude, „Air liquide, oxygène, azote. Gaz. rares", Paris 1926.
311) F. Pollitzer, Z. kompr. verfl. Gase **22**, 71 (1922).

Darstellung des He/Ne-Gemisches.

312) J. Dewar, Proc. Roy. Inst. **17**, 223 (1903).
313) G. Claude, Compt. rend. **147**, 624 (1908).

314) Soc. anon. „Air liquide“, D.R.P. Nr. 239322 (1908), Bräuer-d'Ans, Bd. I, 2, S. 1189.
315) Griesheim-Elektron, D.R.P. Nr. 240876 (1909); Bräuer-d'Ans, Bd. I, 2, S. 1241.
316) G. F. Jaubert, D.R.P. Nr. 262728 (1911).
317) Ph. Siedler, Umschau **24**, 466 (1920).
318) Ges. für Linde's Eismaschinen, D.R.P. Nr. 417572 (1922).

Argon-Darstellung.

1. Eigenschaften des $O_2/N_2/Ar$-Gemisches.

Ramsay Nr. 88.
319) Lord Rayleigh, Phil. Mag. [6] **5**, 677 (1903).
320) J. K. H. Inglis, Phil. Mag. [6] **11**, 640 (1906).
321) G. Holst, L. Hamburger, Z. phys. Chem. **91**, 513 (1916).
322) G. R. Fonda, F. W. Reynolds, S. Robinson, J. Ind. Engin. Chem. **17**, 676 (1925).

2. Ar-Darstellung aus technischem O_2.

323) G. Claude, Compt. rend. **151**, 752 (1910).
324) G. W. Morey, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 491 (1912).
325) Griesheim-Elektron, D.R.P. Nr. 295572 (1913); Bräuer-d'Ans, Bd. I, 2, S. 1186.
326) M. C. Neuburger, Neueste Erfind. **48**, 87 (1921).
327) M. Bodenstein, L. Wachenheim, Ber. Dt. Chem. Ges. **51**, 265 (1918).
328) Patent-Treuhand Ges. f. elektr. Glühlampen, D.R.P. Nr. 353743 (1920).

3. Ar-Darstellung durch Luftfraktionierung.

329) Soc. anon. „L'air liquide“, D.R.P. Nr. 321241 (1911); Bräuer-d'Ans Bd. II, 1, S. 614.
330) Ges. f. Linde's Eismaschinen, D.R.P. Nr. 301940 (1914); Bräuer-d'Ans Bd. I, 2, S. 1187.
331) Ges. f. Linde's Eismaschinen, D.R.P. Nr. 313120 (1916); Bräuer-d'Ans Bd. II, 1, S. 623.
332) Ges. f. Linde's Eismaschinen, D.R.P. Nr. 319992 (1916); Bräuer-d'Ans Bd. II, 1, S. 624.
333) Ges. f. Linde's Eismaschinen, D.R.P. Nr. 311958 (1915); Bräuer-d'Ans Bd. II, 1, S. 612.
334) G. Claude, Compt. rend. **166**, 492 (1918).
335) Soc. anon. „L'air liquide“, D.R.P. Nr. 329542 (1917); Bräuer-d'Ans Bd. II, 1, S. 620.
336) Soc. anon. „L'air liquide“, D.R.P. Nr. 403654 (1923).
337) H. Filippo, P. Schoonenberg, Philips Glühlampenfabrik, D.R.P. Nr. 322138 (1916); Bräuer-d'Ans Bd. II, 1, S. 617.
338) R. Mewes, D.R.P. Nr. 339 (1918); Bräuer-d'Ans Bd. II, 1, S. 625.
339) E. Barbet, Amer. Pat. Nr. 1512268 (1919); Chim. Ind. **4**, 147 (1920).
340) M. Zack, Engl. Pat. Nr. 179947 (1922); Chem. Zentralbl. **1922** IV, 624.
341) Comp. Française pour l'exploitation des Procédés Thomson-Houston, Franz. Pat. Nr. 595470 (1925); Chem. Zentralbl. **1926** I, 1008.

Darstellung von Krypton-Xenongemischen.

342) Soc. anon. „L'air liquide“, Engl. Pat. Nr. 227800 (1924); Chem. Zentralbl. **1925** I, 2330 (1925).
343) Soc. anon. „L'air liquide“, Franz. Pat. Nr. 29886 (1924); Chem. Zentralbl. **1926** I, 1690 (1926).
Soc. anon. d'éclairage et d'applications éléctriques Nr. 348.

Helium-Neontrennung.

Ramsay, Travers Nr. 60; Travers Nr. 280, S. 229; Ramsay Nr. 281, S. 18; Dewar Nr. 312; Crommelin Nr. 1358; Meissner Nr. 439, 440.

Reindarstellung des Argons.

Ramsay, Travers Nr. 59, 60; Travers Nr. 280, S. 229; Ramsay Nr. 281, S. 21; Fischer, Froboese Nr. 8a; Schierloh Nr. 1213.

Reindarstellung des Kryptons und Xenons.

Ramsay, Travers Nr. 60; Travers Nr. 280, S. 234; Ramsay Nr. 281, S. 21; Ramsay Nr. 88; Moore Nr. 75; v. Antropoff Nr. 1408; Aston Nr. 77; vgl. a. Nr. 344, 345.

Anwendung der Sorption zur Darstellung der Edelgase.

1. Absorption in Wasser.

Rayleigh Nr. 57.

2. Adsorption an Kohle.

Dewar Nr. 1440, 1443, 1444; Ramsay Nr. 281.

344) S. Valentiner, R. Schmidt, Ber. Akad. Berlin **1905**, 816; Ann. Phys. [4] **18**, 187 (1905).

345) A. Lepape, Compt. rend. assoc. pour l'avancement d. sciences **1911**, 181.

346) G. Gehlhoff, Phys. Z. **14**, 838 (1913).

347) A. v. Antropoff, Ber. Dt. Chem. Ges. **56**, 2135 (1923).

348) Soc. anon. d'éclairage et d'applications éléctriques, D. R. P. Nr. 415905 (1924); Chem. Zentralbl. **1924** II, 2089 (1924).

Ramsay Nr. 81; Aston Nr. 77; Cady, McFarland Nr. 163; Czakó Nr. 151; Rogers Nr. 164; Lukaschuk, Chlopin Nr. 162; McLennan Nr. 304; Edwards, Elworthy Nr. 305; Lang Nr. 306; Moore Nr. 294; McLennan, Shrum Nr. 436, 437; Watson Nr. 1187.

3. Adsorption an SiO_2 und Silicaten.

Seeliger, Lapkamp Nr. 1459; Baxter, Starkweather Nr. 1190; Soc. anon. d'éclairage Nr. 348.

4. Absorption in Entladungsröhren.

Travers Nr. 52; Claude Nr. 675; Soddy Nr. 366; vgl. a. Nr. 652—685.

349) R. A. Barrère, Franz. Pat. Nr. 614473 (1926); Chem. Zentralbl. **1927** I, 1054.

Anwendung der Diffusion zur Darstellung der Edelgase.

Rayleigh, Ramsay Nr. 4; Ramsay, Collie Nr. 51; Hagenbach Nr. 50; Ramsay, Travers Nr. 53; Travers Nr. 280, S. 330; Aston Nr. 494 und Nr. 487, S. 39, 127; Jaquerod, Perrot Nr. 1265; Watson Nr. 1187.

350) F. Paneth, K. Peters, D. R. P. Nr. 431507 (1925); Chem. Zentralbl. **1926** II, 1314 (1926).

351) G. Hertz, Z. Phys. **19**, 35 (1923); Phys. Z. **23**, 433 (1922).

352) Lord Rayleigh, Phil. Mag. [5] **49**, 220 (1900).

353) Goodyear Tire and Rubber Co., Amer. Pat. Nr. 1496757 (1920); Chem. Zentralbl. **1924** II, 1, 1494 (1924).

Trennung der Edelgase durch elektrischen Strom.

354) F. Skaupy, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **18**, 230 (1916).
355) F. Skaupy, D. R. P. Nr. 321769 (1915).
F. Skaupy Nr. 1030, 1031.
356) F. Skaupy, F. Bobek, Z. techn. Phys. **6**, 284 (1925).

Edelgasdarstellung durch chemische Absorption.

Absorption des Sauerstoffs.

Claude Nr. 323; Griesheim-Elektron Nr. 325, Neuburger Nr. 326; Bodenstein, Wachenheim Nr. 327; Ges. für Linde's Eismaschinen Nr. 333; vgl. a. Ramsay, Travers Nr. 59; Moore Nr. 75; v. Antropoff Nr. 1408.

Absorption des Stickstoffs.

1. Funkenmethode.

Rayleigh, Ramsay Nr. 4; Travers Nr. 280, S. 104.
357) Lord Rayleigh, J. chem. Soc. **71**, 181 (1897).
358) A. Becker, Z. Elektrochem. **9**, 600 (1903).
359) F. Henrich, Z. Elektrochem. **15**, 749 (1909).
Henrich, Eichhorn Nr. 231; v. Antropoff Nr. 1408.

2. Absorption mit Li.

360) Guntz, Compt. rend. **120**, 777 (1895).

3. Absorption mit Mg.

Rayleigh, Ramsay Nr. 4; Ramsay, Travers Nr. 59.
361) K. Prytz, Verh. Dt. Phys. Ges. **5**, 206 (1903).

4. Absorption mit Ca.

362) L. Maquenne, Compt. rend. **121**, 1147 (1895).
363) W. Hempel, Z. anorg. Chem. **21**, 19 (1899); „Gasanalytische Methoden", 4. Aufl. S. 147 (1913).
Moissan Nr. 87.
364) H. Moissan, A. Rigaut, Compt. rend. **137**, 773 (1903).
365) Guntz, H. Basset, Bull. Soc. Chim. [3] **35**, 404 (1906).
366) F. Soddy, Proc. Roy. Soc. [A] **78**, 429 (1907); Chem. News **95**, 5, 28, 42, 51 (1907).
367) F. Fischer, O. Hähnel, Ber. Dt. Chem. Ges. **43**, 1435 (1909).
368) F. W. Dafert, R. Miklausz, Wien. Monatsh. **34**, 1685 (1913).
369) R. Brandt, Z. angew. Chem. **27**, 424 (1914).
370) A. Sieverts, Z. Elektrochem. **22**, 15 (1916); Chem. Z. **39**, 804 (1915).
Sieverts, Brandt Nr. 404, 404a.
371) R. Brandt, D. R. P. Nr. 314907 (1916).
Henrich Nr. 124.
372) O. Ruff, H. Hartmann, Z. anorg. Chem. **121**, 167 (1922).
373) O. Ruff, E. Förster, Z. anorg. Chem. **131**, 321 (1923).

5. Absorption mit CaC_2.

374) Rossel, Compt. rend. **121**, 941 (1895).
375) Gesellschaft für Stickstoffdünger G. m. b. H. in Westeregeln (Polzenius), D. R. P. Nr 163320 (1901).
376) G. Bredig, W. Fraenkel, E. Wilke, Z. Elektrochem. **13**, 69, 605 (1907).
377) F. Fischer, Z. Elektrochem. **13**, 107 (1907); Ber. Dt. Chem. Ges. **40**, 1110 (1907).
378) F. Fischer, O. Ringe, Ber. Dt. Chem. Ges. **41**, 2017 (1908).
378a) F. Skaupy, Z. Phys. **1**, 49 (1920).

6. Absorption mit Ba, Sr.

379) Ch. Limb, Compt. rend. **121**, 887 (1895).
Soddy Nr. 366.

Argon-Darstellung aus Restgasen der N_2-Industrie.

380) Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstof A. G., Eng. Pat. Nr. 100099 Chem. Abstracts **1916**, 1584, 2621.
381) Osram G. m. b. H., D. R. P. Nr. 340987 (1918).

Reinigung der Edelgase durch Glimmentladung.

Mey Nr. 1129.
382) G. Gehlhoff, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **13**, 271 (1911).
Holst, Hamburger Nr. 321; Gehlhoff Nr. 346, Fischer, Iliovici Nr. 638; Born Nr. 1377.
383) J. Stark, Phys. Z. **14**, 497 (1913).
Paschen Nr. 795.

Darstellung der Emanationen.

Emanierungsvermögen.

1. Bei gewöhnlicher Temperatur.

Rutherford, Soddy Nr. 65, 66.
384) H. Herchfinkel, Compt. rend. **149**, 275 (1909).
385) Holthusen, Ber. Akad. Heidelberg Nr. 16 (1912).
386) O. Hahn (mit O. Müller), Z. Elektrochem. **29**, 189 (1923).
387) O. Hahn, Lieb. Ann. **440**, 121 (1924).
388) O. Hahn, Naturw. **12**, 1140 (1924).
389) O. Hahn, Ber. Akad. Berlin **1925**, 276 (1925).

2. Beim Erhitzen.

390) L. Kolowrat, Compt. rend. **145**, 425 (1907); Radium **4**, 317 (1907).
391) L. Kolowrat, Radium **6**, 321 (1909).
392) L. Kolowrat, Radium **7**, 266 (1910).

3. Beim Lösen.

v. Hevesy Nr. 1421; v. Hevesy (F), S. 209.

Reindarstellung der RaEm.

1. Explosionsmethode.

Henrich (H), S. 220; Ramsay Nr. 281, S. 28.
Ramsay, Soddy Nr. 530; Ramsay, Collie Nr. 68; Cameron, Ramsay Nr. 567; Gray, Ramsay Nr. 1360; Rutherford Nr. 568.
393) W. Duane, Phys. Rev. [2] **5**, 311 (1915).
394) G. Failla, Arch. of Radiology Juni 1910.
395) V. Hess, Phil. Mag. [6] **47**, 713 (1924).

2. Absorptionsmethode.

Meyer, v. Schweidler (G), S. 323; Debierne Nr. 569, 69.
396) S. C. Lind, Ber. Akad. Wien **120** IIa, 1709 (1911).
Nyswander, Lind, Moore Nr. 960.

4. Nachweis und Bestimmung der Edelgase.

Spektraler Nachweis der Edelgase.

397) J. N. Collie, W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. **59**, 257 (1896).
Ramsay, Travers Nr. 60; Travers Nr. 280, S. 351.
398) J. N. Collie, Proc. Roy. Soc. **71**, 25 (1903).
399) J. E. Lilienfeld, Ann. Phys. [4] **16**, 931 (1905).
Soddy Nr. 366, 538; Strutt Nr. 198, 613; Moureu Nr. 113; Moureu, Lepape Nr. 415, 416, 417; Rutherford, Royds Nr. 594; Ramsay, Rudorf (B), S. 267.
399a) H. P. Waran, Proc. Cambr. Soc. **20**, 45 (1920).
S. a. Literatur zu den Abschnitten „Spektrum"; sowie
400) H. Kayser, „Tabelle der Hauptlinien der Elemente". Julius Springer, Berlin 1926.
400a) F. Paneth, K. Peters, erscheint in der Z. phys. Chem. 1928.

Volumetrische Bestimmung der Edelgase.

Adsorption an Kohle.

Cady, McFarland Nr. 163; Rogers Nr. 164; Bordas Nr. 199; Moureu Nr. 113; Paneth, Peters Nr. 629.
401) J. C. McLennan, J. chem. Soc. **117**, 943 (1920).
402) W. Chlopin, A. Lukaschuk, Ber. Dt. Chem. Ges. **58**, 2392 (1925).

Chemische Absorption.

403) W. Hempel, „Gasanalytische Methoden", 4. Aufl. 1913, S. 154.
404) A. Sieverts, R. Brandt, Z. angew. Chem. **29**, 402 (1916).
404a) R. Brandt, D. R. P. Nr. 296115 (1915).
Moureu Nr. 113; Henrich Nr. 124. Vgl. Nr. 364—374.
405) F. Henrich, Z. angew. Chem. **17**, 1757 (1904).
406) Ch. Moureu, Compt. rend. **142**, 44 (1906).
Czakó Nr. 151; Sieveking, Lautenschläger Nr. 123; Holst, Hamburger Nr. 321.
406a) W. W. Loebe, W. Ledig, Z. techn. Phys. **6**, 287 (1925).

Spezielle Methoden der Edelgasbestimmung.

1. Dichte.

Moore Nr. 292; McLennan Nr. 304; Dewar Nr. 312; Claude Nr. 83; Watson Nr. 1187; Moles Nr. 87a; Holst, Hamburger Nr. 321.
407) J. D. Edwards, U. S. Bur. Stand. Techn. Papers Nr. 89 (1917).
407a) J. D. Edwards, U. S. Bur. Stand. Techn. Papers Nr. 94 (1917).
408) R. T. Elworthy, Bull. Mines Branch Canada Nr. 31 (1920).
409) J. C. McLennan, J. chem. Soc. **117**, 946 (1920).
Meissner Nr. 440a.

2. Dampfdruck.

Holst, Hamburger Nr. 321.
410) L. Hamburger, H. Filippo, Z. angew. Chem. **28**, 75 (1914).

3. Wärmeleitung.

411) V. F. Murray, Proc. Roy. Soc. Canada **13**, III, 27 (1919).
412) E. R. Weaver, P. E. Palmer, H. W. Frantz, P. G. Ledig, S. F. Pickering, J. ind. engin. Chem. **12**, 359 (1920).

4. Brechung.

413) J. C. McLennan, R. T. Elworthy, Proc. Roy. Soc. Canada 13, III, 19 (1919).
414) J. D. Edwards, Chem. Metal. Engin. 21, 560 (1919).
Skaupy, Bobek Nr. 356.

5. Dielektrische Kohäsion.

Bouty Nr. 1107—1115.

6. Spektrale Kr und X-Bestimmung.

415) Ch. Moureu, A. Lepape, Compt. rend. 152, 691 (1911).
416) Ch. Moureu, A. Lepape, Compt. rend. 153, 740 (1911).
Moureu Nr. 113.
417) Ch. Moureu, A. Lepape, Compt. rend. 174, 908 (1922).

Reinheitsprüfung der Edelgase.

S. Literatur über Darstellung, Nachweis und Bestimmung, sowie
418) G. Heyne, Z. techn. Phys. 6, 290 (1925).
419) G. Heyne, Z. angew. Chem. 38, 1099 (1925).
420) M. Pirani, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 1, 167 (1920).

Nachweis und Bestimmung der Emanation.

Meyer, v. Schweidler (G), S. 233; Henrich (H); Aschoff Nr. 126.
421) H. Geiger, W. Makower, „Meßmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität". Verl. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1920.
422) A. Becker, „Über Em- und Ra-Messungen mit dem Emanometer". Verl. Winter, Heidelberg 1914.
422a) P. Ludewig, E. Lorenser, Z. Phys. 13, 284 (1923).
422b) P. Ludewig, E. Lorenser, Z. Phys. 21, 258 (1924).
422c) A. Becker, Z. Phys. 21, 304 (1924).

5. Anwendung der Edelgase.

Verflüssigung und Anwendung zur Erzeugung tiefer Temperaturen.

423) K. Olszewski, Phil. Trans. [A] 186, 253 (1895); Z. phys. Chem. 16, 380 (1895); Proc. Roy. Soc. 57, 290 (1895).
424) K. Olszewski, Wied. Ann. 59, 184 (1896).
425) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. 63, 256 (1898); Ann. Chim. Phys. [7] 14, 145 (1898).
426) J. Dewar, Chem. News 84, 49 (1901).
427) M. W. Travers, G. Senter, A. Jaquerod, Phil. Trans. [A] 200, 176 (1903); Z. phys. Chem. 45, 456 (1903).
428) K. Olszewski, Ann. Chim. Phys. [7] 8, 139 (1906).
429) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 105 (1908); Versl. Akad. Amsterd. 16, 744 (1908).
430) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 108 (1908); Compt. rend. 147, 421 (1908); Versl. Akad. Amsterd. 17, 163 (1908).
431) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 158 (1922); Versl. Akad. Amsterd. 35, 862 (1926).
432) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 147c (1915); Versl. Akad. Amsterd. 17, 370 (1915).
433) C. A. Crommelin, Comm. Leyden Suppl. Nr. 45 (1922); Trans. Faraday Soc. 18, 175 (1922).
434) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 159 (1922); Trans. Faraday Soc. 18, 145 (1922).
435) H. Kamerlingh-Onnes, W. Tuyn, Comm. Leyden Nr. 160b (1922); Versl. Akad. Amsterd. 31, 467 (1922).

436) J. C. McLennan, G. M. Shrum, Proc. Roy. Soc. Canada **16** III, 181 (1922).
437) J. C. McLennan, G. M. Shrum, Proc. Roy. Soc. Canada **17** III, 21 (1923).
438) J. C. McLennan, Nature **112**, 135 (1923).
439) W. Meissner, Naturw. **13**, 695 (1925).
440) W. Meissner, Phys. Z. **26**, 689 (1925).
440a) W. Meissner, Z. Instrument. **45**, 202 (1925).
440b) F. Simon, Phys. Z. **27**, 790 (1926).

Anwendung des Heliums in der Luftschiffahrt.

441) G. Bredig, Chem. Ztg. **43**, 864 (1919).
442) Wo. Ostwald, Chem. Ztg. **43**, 604, 767 (1919).
443) H. Erdmann, Illustr. aeronaut. Mitt. (1909).
444) A. Sander, Chem. Ztg. **43**, 767 (1919).
Moore Nr. 292; McLennan Nr. 304; Porlezza Nr. 308.
445) W. A. Moffett, Nature **113**, 313 (1924).
446) R. Loeser, Umschau **26**, 690 (1922).
446a) K. Peters, P. Schlumbohm, Naturw. **12**, 1098 (1926).

Entzündbarkeit von He/H_2-Gemischen.

447) P. G. Ledig, J. ind. engin. Chem. **12**, 1098 (1920).
448) J. Satterly, E. F. Burton, Proc. Roy. Soc. Canada **13** III, 211 (1919).

Diffusion durch Ballonstoffe.

449) J. Dewar, J. chem. Soc. **114**, 186 (1918); Proc. Roy. Inst. **21**, 543, 813 (1918).
450) J. D. Edwards, S. F. Pickering, Chem. Metall. Eng. **23**, 17, 71 (1920).
451) R. T. Elworthy, V. M. Murray, Proc. Roy. Soc. Canada **13**, III, 37, (1919).
452) J. C. McLennan, W. W. Shaver, Phil. Mag. [6] **40**, 272 (1920).

Anwendung in der Thermometrie.

1. Gasthermometer.

Kuenen, Randall Nr. 1311; Olszewski Nr. 424.
453) M. W. Travers, G. Senter, A. Jaquerod, Phil. Trans. [A] **200**, 105 (1903); Z. phys. Chem. **86**, 61 (1902).
454) L. Holborn, F. Henning, Ann. Phys. [4] **35**, 761 (1911).
455) L. Holborn, F. Henning, Z. Elektrochem. **18**, 823 (1912).
456) F. Henning, Z. Elektrochem. **19**, 185 (1913).
457) G. K. Burgess, J. Chim. phys. **11**, 529 (1913).
K.-Onnes, Weber Nr. 1355; Cath, K.-Onnes Nr. 1316; van Agt, K.-Onnes Nr. 1296; Holborn, Otto Nr. 1299, 1300, 1308, 1301; Heuse Nr. 1315, 1317.
458) F. Henning, „Ergebnisse der exakten Naturw.“ Bd. **2**, S. 88 (1925).

2. Tensionsthermometer.

K.-Onnes Nr. 434; Born Nr. 1377.

Anwendung in der Elektrotechnik.

1. Zusammenfassende Berichte.

459) F. Schröter, Elektrotechn. Z. **40**, 685 (1919).
459a) F. Schröter, Naturw. **8**, 627 (1920).
459b) F. Schröter, Z. Sauerst. Ind. **12**, 42, 52 (1920).
459c) C. Loog, Telegraph. Fernspr. Techn. **9**, Nr. 7/8 (1920).
459d) P. Seidler, Umschau **25**, 329 (1921).
459e) A. Günther-Schulze, Naturw. **12**, 47 (1924).
459f) A. Günther-Schulze, „Ergebnisse der exakten Naturw.“ Bd. **3**, S. 277 (1924).

2. Ne-Bogenlampe.

460) F. Skaupy, D. R. P. Nr. 286753 (1913).
460a) F. Skaupy, Z. techn. Phys. **1**, 189 (1920).
461) F. Schröter, Z. Elektrochem. **24**, 132 (1918).
461a) J. Pintsch A. G., D. R. P. Nr. 336571 (1918).

3. Ne-Glimmlampe.

462) F. Schröter, D. R. P. Nr. 296696.
462a) J. Pintsch A. G., D. R. P. Nr. 355288 (1917).
462b) J. Pintsch A.-G., D. R. P. Nr. 355855 (1917).
462c) O. Schaller, Z. Elektrochem. **24**, 131 (1918).
462d) F. Schröter, Elektrotechn. Z. **40**, 186 (1919).
462e) F. Schröter, „Die Glimmlampe". Verl. Hachmeister und Thal, Leipzig 1926.
462f) F. Schröter, Elektrotechn. Z. **42**, 121 (1921).

4. Ne-Glimmröhre.

463) G. Claude, Compt. rend. **151**, 1122 (1910).
463a) G. Claude, Compt. rend. **152**, 1377 (1911).
463b) G. Claude, Lumière électr. **46**, 207 (1911).
463c) G. Claude, Compt. rend. **155**, 968 (1912).
463d) G. Claude, Compt. rend. **156**, 1317 (1913).
463e) G. Claude, Compt. rend. **157**, 432 (1913).
463f) G. Claude, Compt. rend. **158**, 479 (1914).
463g) G. Claude, Compt. rend. **158**, 692 (1914).
463h) G. Claude, Compt. rend. **180**, 890 (1925).
464) D. McFarlan Moore, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **44**, 175 (1923).

5. Bogen-Gleichrichter.

465) Akkumulatoren-Fabrik A. G. Berlin, D. R. P. Nr. 304347 (1915).
466) J. Nienhold, D. R. P. Nr. 339105 (1919).
467) P. Hardegen und Co., Elektrotechn. Z. **43**, 921 (1922).
467a) Hellmuth, Elektrotechn. Z. **45**, 579 (1924).
Vgl. Schröter Nr. 459a; Günther-Schulze Nr. 459e, f.

6. Glimm-Gleichrichter.

468) J. Pintsch A. G., D. R. P. Nr. 371628 (1920).
468a) J. Pintsch A. G., D. R. P. Nr. 406138.
468b) F. Schröter, Z. Fernmeldetechn. **4**, 67 (1923).
Vgl. Schröter Nr. 459a; Günther-Schulze Nr. 459e, f.
469) G. Holst, E. Oosterhuis, Versl. Akad. Amsterd. **29**, 849 (1920).

7. Glimm-Reduktoren.

470) F. Schröter, Elektrotechn. Z. **36**, 677, 689 (1915).
Vgl. Schröter Nr. 459, 459a.

8. Edelgas-Sicherungen.

471) F. Schröter, D. R. P. Nr. 285887.
471a) F. Schröter, Elektrotechn. Z. **36**, 77 (1915).
471b) F. Schröter, Z. techn. Phys. **4**, 208 (1923).

9. Detektoren usw.

472) J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. **74**, 488 (1904).
473) E. Gehrcke, Verh. Dt. Phys. Ges. **6**, 176 (1904).
474) E. Dorn, Ann. Phys. [4] **20**, 127 (1906).

475) E. Marx, D. R. P. Nr. 349784.
476) W. Kossel, D. R. P. Nr. 367438.
477) F. Schröter, D. R. P. Nr. 299654.
478) J. Nienhold, D. R. P. Nr. 310751.
478a) J. Nienhold, D. R. P. Nr. 319806.
478b) J. Nienhold, D. R. P. Nr. 331282.
479) L. Zehnder, Phys. Z. **13**, 446 (1912).
480) Shackelford, Chem. Met. Engin. **26**, 703 (1922).

10. Lichtnormalen.

481) P. G. Nutting, Bull. U. S. Bureau Stand. **4**, 511 (1908).
481a) P. G. Nutting, Bull. U. S. Bureau Stand. **8**, 487 (1912).
S. a. Ramsay, Rudorf (B), S. 381.

11. Photozelle.

482) J. Rosenthal, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **10**, 828 (1908).
482a) J. Elster, H. Geitel, Phys. Z. **12**, 609, 758 (1911).

12. Füllung von Glühlampen usw.

482b) F. Skaupy, Licht und Lampe, **1923**, Nr. 26; Z. techn. Physik **6**, 107 (1925).
482) H. Alterthum „Wolfram", S. 48, Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1920.

Verschiedene Anwendungen.

Ruff, Förster Nr. 373.
483) F. Skaupy, Ber. Dt. Chem. Ges. **49**, 2005 (1916).
484) Opt. Anst. Goerz A. G., D. R. P. Nr. 258975.
McLennan Nr. 304.
485) C. J. Cooke, Amer. Pat. Nr. 1473337 (1923); Chem. Zentralbl. **1924** I, 1081.
485a) P. R. Sayers, W. P. Jant, J. H. Hildebrand, J. Franklin Inst. **199**, 560 (1925).
485b) L., Umschau **29**, 820 (1925).
485c) G. Gaertner, Umschau **30**, 50, (1926).
486) R. Ledoux, Lebard, A. Lepape, A. Dauvillier, Compt. rend. **177**, 952 (1923).

Kerneigenschaften.

1. Isotopie der Edelgase.

487) F. W. Aston, The isotopes. London 1923. Deutsche Übersetzung, S. Hirzel, Leipzig 1923.

1. Entdeckung.

488) J. J. Thomson, Proc. Cambr. Soc. **17**, 201 (1914); Proc. Roy. Soc. [A] **89**, 1 (1914).
489) F. W. Aston, Phil. Mag. [6] **39**, 449 (1919).
490) F. W. Aston, Phil. Mag. [6] **39**, 611 (1919).
491) F. W. Aston, Phil. Mag. [6] **42**, 140 (1921).
492) F. W. Aston, Phil. Mag. [6] **45**, 934 (1923).
Moore Nr. 75; Thomson Nr. 76; Aston Nr. 77.
493) J. L. Costa, Ann. Physique [10] **4**, 425 (1925).

2. Trennung der Ne-Isothopen.

494) F. W. Aston, Phys. Z. **14**, 1303 (1913).
Aston Nr. 487, S. 37—41.
495) F. A. Lindemann, F. W. Aston, Phil. Mag. [6] **37**, 523 (1919).
496) W. D. Harkins, S. L. Madorski, J. Amer. chem. Soc. **45**, 591 (1923).
S. a. Skaupy Nr. 354, 1031.

3. Spektraler Nachweis der Isotopen.

497) H. Nagaoka, J. Sigiura, Jap. J. Phys. **2**, 167 (1923).
498) H. Nagaoka, J. Sigiura, Nature **113**, 532 (1924).
Hansen Nr. 907 c.

2. Kernbau der Edelgase.

Packeffekt.

Rutherford Nr. 502.
499) W. D. Harkins, E. D. Wilson, Z. anorg. Chem. **95**, 1, 20 (1916); J. Amer. chem. Soc. **37**, 1367 (1915).
500) R. C. Tolman, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1902 (1922).
501) A. S. Eddington, Nature **111**, Suppl. S. XII (1923).

Form des He-Kerns.

502) E. Rutherford, Phil. Mag. [6], **27**, 488 (1914).
503) C. G. Darwin, Phil. Mag. [6] **27**, 499 (1914).
504) E. Rutherford, Phil. Mag. [6] **37**, 537 (1919).
505) C. G. Darwin, Phil. Mag. [6] **41**, 486 (1921).
506) A. L. McAulay, Phil. Mag. [6] **42**, 892 (1921).
507) J. Chadwick, E. S. Bieler, Phil. Mag. [6] **42**, 923 (1921).
508) A. Smekal, Ber. Akad. Wien **129** IIa, 464 (1921).
509) A. Smekal, Ber. Akad. Wien **130** IIa, 155 (1921).
510) M. C. Neuburger, Ann. Phys. [4] **70**, 139 (1923).
511) W. Lenz, Ber. Akad. München **48**, 355 (1918).
S. a. Pettersson, Kirsch Nr. 604, S. 171—178.

He als Bestandteil schwerer Atome.

Harkins, Wilson Nr. 499.
512) W. D. Harkins, J. Amer. chem. Soc. **39**, 856 (1917).
513) W. D. Harkins, J. Amer. chem. Soc. **42**, 1956 (1920).
514) W. D. Harkins, Phys. Rev. [2] **15**, 73 (1920).
515) A. van den Broek, Phys. Z. **17**, 260, 579 (1916).
516) A. van den Broek, Phys. Z. **21**, 337 (1920).
517) H. Th. Wolff, Ann. Phys. [4] **60**, 685 (1919).
518) W. Kossel, Phys. Z. **20**, 265 (1919).
519) E. Gehrcke, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **21**, 779 (1919).
520) E. Gehrcke, Phys. Z. **22**, 150 (1921).
521) E. Kohlweiler, Phys. Z. **21**, 203, 311 (1920).
522) Kirchhoff, Phys. Z. **21**, 711 (1920).
523) L. Meitner, Z. Phys. **4**, 146 (1921).
524) M. C. Neuburger, Z. phys. Chem. **99**, 454 (1921).
525) M. C. Neuburger, Phys. Z. **23**, 133 (1922).
526) M. C. Neuburger, Ann. Phys. [4] **68**, 574 (1922).

Zusammenfassende Darstellungen.

527) L. Meitner, „Handbuch der Physik" von Geiger und Scheel, Bd. XXII, S. 124. Springer, Berlin 1926.
528) H. Pettersson, G. Kirsch, daselbst S. 146.

3. Natürliche Kernumwandlung.

Radioaktive Heliumbildung.

Nachweis.

Rutherford, Soddy Nr. 65, S. 582.

529) W. Ramsay, F. Soddy, Proc. Roy. Soc. **72**, 204 (1903); Phys. Z. **4**, 651 (1903); Z. phys. Chem. **47**, 490 (1904).

530) W. Ramsay, F. Soddy, Proc. Roy. Soc. **73**, 346 (1904); Phys. Z. **5**, 349 (1904); Z. phys. Chem. **48**, 642 (1904).

531) J. Dewar, P. Curie, Compt. rend. **138**, 190 (1904); J. Physique [4] **3**, 193 (1904).

532) Th. Indrikson, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **36**, 7 (1904); Phys. Z. **5**, 214 (1904).

533) F. Himstedt, G. Meyer, Ann. Phys. [4] **15**, 184 (1904).

534) F. Himstedt, G. Meyer, Ann. Phys. [4] **17**, 1005 (1905).

535) F. Giesel, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 2299 (1905).

536) F. Giesel, Ber. Dt. Chem. Ges. **39**, 2244 (1906).

537) W. Crookes, Chem. News **94**, 144 (1906).

538) F. Soddy, Phil. Mag. [6] **16**, 513 (1908).

539) F. Soddy, Radium **5**, 361 (1909); Phys. Z. **10**, 41 (1909).

540) B. B. Boltwood, Proc. Roy. Soc. [A] **85**, 77 (1911); Radium **8**, 104 (1911).

541) M. Curie, A. Debierne, Compt. rend. **150**, 386 (1909); Radium **7**, 138 (1910).

542) B. B. Boltwood, E. Rutherford, Ber. Akad. Wien **120** IIa, 313, (1911); Radium **8**, 381 (1911); Phil. Mag. [6] **22**, 586 (1911).

543) E. Rutherford, Phil. Mag. [6] **28**, 320 (1914).

544) K. A. Hoffmann, V. Wölfl, Ber. Dt. Chem. Ges. **40**, 2425 (1907)..

545) A. Debierne, Compt. rend. **141**, 383 (1905).

546) F. Giesel, Ber. Dt. Chem. Ges. **40**, 3011 (1907).
Paneth, Peters Nr. 629; Strutt Nr. 202.

547) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **84**, 379 (1910).

Volumetrische Bestimmung.

Ramsay, Soddy Nr. 530; Debierne Nr. 545.

548) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. [A] **81**, 280 (1908); Radium **5**, 332 (1908).

549) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. [A] **83**, 404 (1910).
Boltwood, Rutherford Nr. 542; Soddy Nr. 538, 539; Curie, Debierne Nr. 541; Strutt Nr. 547.

550) A. Debierne, Ann. Physique [9] **2**, 428 (1914).

Radioaktive Bestimmung.

1. α-Teilchen $= He^{++}$.

551) E. Rutherford, Phil. Mag. [6] **5**, 177 (1903).

552) E. Rutherford, Phil. Mag. [6] **12**, 348 (1906).

553) E. Rutherford, H. Robinson, Phil. Mag. [6] **28**, 522 (1914).
Rutherford, Geiger Nr. 557.

554) E. Rutherford, H. Geiger, Proc. Roy. Soc. [A] **81**, 162 (1908); Phys. Z. **10**, 42 (1908); Radium **5**, 265 (1908).

555) E. Rutherford, Th. Royds, Phil. Mag. [6] **17**, 281 (1909); Jb. Rad. **6**, 1 (1909).
Hahn (I), S. 113.

2. Zählung der α-Teilchen.

556) E. Regener, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **10**, 78 (1908); Ber. Akad. Berlin **1909**, 948.

557) E. Rutherford, H. Geiger, Proc. Roy. Soc. [A] **81**, 141 (1908); Phys. Z. **10**, 1 (1908); Radium **5**, 257 (1908).
558) H. Geiger, E. Rutherford, Phil. Mag. [6] **20**, 691 (1910).
559) W. Duane, Compt. rend. **151**, 228 (1910); Radium **7**, 196 (1910).
560) H. Geiger, E. Rutherford, Phil. Mag. [6] **24**, 618 (1912).
561) G. Hoffmann, Phys. Z. **13**, 480, 1029 (1912).
562) V. F. Hess, R. W. Lawson, Ber. Akad. Wien **127** II a, 405 (1918).
563) H. Geiger, A. Werner, Z. Phys. **21**, 187 (1924).
564) V. F. Hess, R. W. Lawson, Z. Phys. **24**, 402 (1924).
565) H. Geiger, A. Werner, Tätigk.-Ber. Phys.-Techn. Reichsanst. **1924**, S. 142; Verh. Dt. Phys. Ges. [3] **5**, 12 (1924).
566) A. G. Chenstone, H. Schlundt, Phil. Mag. [6] **43**, 1038 (1922).

Bildung der Emanation.

Direkte Bestimmung des Em-Volumens.

Ramsay, Soddy Nr. 530.
567) A. T. Cameron, W. Ramsay, J. chem. Soc. **91**, 1266 (1907); Radium **4**, 394 (1907); Jb. Rad. **4**, 253 (1907).
568) E. Rutherford, Phil. Mag. [6] **16**, 300 (1908); Ber. Akad. Wien **117** II a, 925 (1908).
569) A. Debierne, Compt. rend. **148**, 1264 (1909); Chem. News **99**, 301 (1909).
Gray, Ramsay Nr. 1360.

Radioaktive Konstanten der Emanationen.

1. RaEm.

Ältere Literatur bei Meyer, v. Schweidler (G), S. 332; Gmelin (C), S. 201, 204, 205; Ramsay, Rudorf (B), S. 313, 346, 352.
570) M. Curie, Radium **7**, 33 (1910).
571) E. Rutherford, Ber. Akad. Wien **120** II a, 303 (1911).
572) E. Bothe, G. Lechner, Z. Phys. **5**, 335 (1921).
573) E. Bothe, Z. Phys. **16**, 266 (1923).
574) I. Curie, C. Chamié, Compt. rend. **178**, 1808 (1924); J. Physique [6] **5**, 238 (1924).
575) L. Bastings, Proc. Cambridge Soc. **22**, 562 (1925).

2. ThEm, AcEm.

576) M. S. Leslie, Phil. Mag. [6] **24**, 637 (1912).
577) P. B. Perkins, Phil. Mag. [6] **27**, 720 (1914).
578) R. Schmid, Ber. Akad. Wien **126** II a, 1065 (1917).

3. Zusammenfassender Bericht.

St. Meyer (I), S. 222.

Versuche, die Lebensdauer der Em zu beeinflussen.

1. Konzentration.

579) L. Bruner, E. Bekier, Phys. Z. **15**, 240 (1914).
580) W. Marckwald, Phys. Z. **15**, 440 (1914).
Rutherford Nr. 571.
581) M. Curie, Ann. Physique [10] **2**, 405 (1924).

2. Temperatur.

582) W. Makower, S. Russ, Proc. Roy. Soc. **79**, 158 (1907).
583) M. Curie, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 135 (1913); Versl. Akad. Amsterd., **21**, 1537 (1913); Radium **10**, 181 (193).

3. Auflösung.

584) E. P. Adams, Phil. Mag. [6] **6**, 563 (1903).
585) R. B. Moore, Proc. Roy. Soc. [A] **80**, 597 (1908).
Wallstabe Nr. 1263 a.

Eigenschaften der Em-Strahlung.

586) St. Meyer, V. F. Hess, Ber. Akad. Wien **121** IIa, 603 (1912).
587) V. F. Hess, Ber. Akad. Wien **121** IIa, 1419 (1912).
588) E. Rutherford, H. Robinson, Ber. Akad. Wien **121** IIa, 1491 (1912); Phil. Mag. [6] **25**, 312 (1913).
589) H. Geiger, Z. Phys. **8**, 45 (1922).

Chemische Wirkungen der Em-Strahlung.

590) S. C. Lind, „The Chemical Effects of α-Particles and Electrons". Chem. Catalog Co., New York 1921.

4. Künstliche Kernumwandlung.

Versuche von Ramsay.

591) A. T. Cameron, W. Ramsay, J. chem. Soc. **91**, 1593 (1907); Radium **4**, 402 (1907).
592) A. T. Cameron, W. Ramsay, J. chem. Soc. **93**, 992 (1908); Jb. Rad. **5**, 239 (1908).
593) W. Ramsay, J. chem. Soc. **101**, 1367 (1912).
594) E. Rutherford, Th. Royds, Phil. Mag. [6] **16**, 812 (1909).
Debierne Nr. 569.

Versuche von Rutherford.

595) E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. [A] **97**, 374 (1920).
596) E. Rutherford, Nature **109**, 614 (1922).
597) E. Rutherford, J. chem. Soc. **121**, 400 (1922).
598) E. Rutherford, J. Chadwick, Nature **113**, 457 (1924); Proc. Phys. Soc. **36**, 417 (1924).

Versuche von Kirsch und Pettersson.

599) G. Kirsch, Ber. Akad. Wien **133** IIa, 461 (1924).
600) G. Kirsch, H. Pettersson, Naturw. **12**, 464 (1924).
601) G. Kirsch, H. Pettersson, Naturw. **12**, 495 (1924).
602) G. Kirsch, H. Pettersson, „Atomzertrümmerung", Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1926).
603) G. Kirsch, H. Pettersson, Phys. Z. **25**, 588 (1925).
604) H. Pettersson, G. Kirsch „Hdbch. der Physik" von Geiger und Scheel, Bd. XXII, S. 146. Verl. J. Springer, Berlin 1926.

Umwandlung durch elektrische Entladungen.

1. He in Röntgenröhren.

605) v. Hirsch, Phys. Z. **8**, 461 (1907).
606) W. Ramsay, Nature **89**, 502 (1912); J. chem. Soc. **103**, 264 (1913).
607) A. Piutti, Atti Accad. Linc. Rend. [5] **22** I, 140, 671 (1913).

2. He und Ne bei Entladung in H_2.

608) J. N. Collie, H. J. Patterson, J. chem. Soc. **103**, 419 (1913).
609) J. N. Collie, H. J. Patterson, Proc. chem. Soc. **29**, 22, 217 (1913).

610) I. Masson, Proc. chem. Soc. 29, 233 (1913).
611) J. N. Collie, H. J. Patterson, I. Masson, Proc. Roy. Soc. [A] 91, 30 (1915).
612) R. W. Lawson, Phys. Z. 14, 938 (1913).
613) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] 89, 499 (1914).
614) T. H. Merton, Proc. Roy. Soc. [A] 90, 549 (1914).
615) A. C. G. Egerton, Proc. Roy. Soc. [A] 91, 180 (1915).
616) A. Piutti, E. Cardoso, Gazz. chim. 50, I, 5 (1920); J. Chim. phys. 18, 81 (1920).
Lo Surdo Nr. 1269.
617) E. Cardoso, Atti Accad. Linc. Rend. [5] 31 I, 28 (1922).
618) A. Piutti, Z. Elektrochem. 28, 452 (1922).
619) A. Piutti, E. Boggio-Lera, Atti Accad. Linc. Mem. [5] 13, 687 (1924); Gazz. chim. 53, 473 (1923).
620) J. R. Allison, W. D. Harkins, J. Amer. chem. Soc. 46, 814 (1924).
Paneth, Peters Nr. 629, 629a. Paneth, Peters, Gehlen Nr. 624a.

3. Elektronen-Bombardement.

Collie, Patterson Nr. 608.
621) J. J. Thomson, Nature 90, 645 (1913); Phys. Z. 14, 1302 (1913).
Thomson Nr. 488; Strutt Nr. 613.
622) J. N. Collie, Proc. Roy. Soc. [A] 90, 554 (1914).
Collie, Patterson, Masson Nr. 611.
623) A. Debierne, Ann. Physique [9] 2, 478 (1914).
624) R. W. Riding, E. C. C. Baly, Proc. Roy. Soc. [A] 109, 186 (1925).
624a) F. Paneth, K. Peters, H. Gehlen, erscheint in der Z. phys. Chem. 1928.

Umwandlung bei extrem hohen Temp. (Draht-Explosionen).

625) G. L. Wendt, C. E. Irion, J. Amer. chem. Soc. 44, 1887 (1922).
626) J. Smith, Proc. Akad. Washingt. 10, 4 (1924).
Allison, Harkins Nr. 620; Thomson Nr. 76.
627) H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson, G. E. Stephenson, J. chem. Soc. 122, 240 (1925).

Katalytische Edelgasbildung?

628) A. Pictet, W. Scherrer, L. Helfer, Compt. rend. 180, 1629 (1925).
629) F. Paneth, K. Peters (mit H. Gehlen), Ber. Dt. Chem. Ges. 59, 2039 (1926).
629a) F. Paneth, K. Peters, P. Günther, Ber. Dt. Chem. Ges. 60, 808 (1927).

Atomare Eigenschaften.

1. Chemische Eigenschaften der Edelgase.

Keine stabilen Edelgasverbindungen.

Rayleigh, Ramsay Nr. 4; Ramsay, Collie Nr. 58; Schloesing Nr. 84; Rutherford, Soddy Nr. 65, 66.
630) H. Moissan, Compt. rend. 120, 966 (1895); Proc. Roy. Soc. [A] 58, 120 (1895).
630a) R. Nasini, F. Anderlini, Atti Accad. Linc. Rend. [5] 4 II, 269 (1895).
630b) R. Nasini, F. Anderlini, Atti Accad. Linc. Rend. [5] 13 I, 535 (1904); Gazz. chim. 36, II, 570 (1906).
631) C. Matignon, Compt. rend. 131, 837 (1900).

Keine Argon-Assimilation in Organismen.

632) G. W. McDonald, A. Kellas, Proc. Roy. Soc. **57**, 490 (1895).
632a) Th. Schloesing, J. Richard, Compt. rend. **122**, 615 (1896).
632b) J. Zaleski, Ber. Dt. Chem. Ges. **30**, 965 (1897).
632c) C. Regnard, Th. Schloesing, Compt. rend. **124**, 302 (1897).
632d) G. Tolomey, Giorn. Farm. Chim. **46**, 145 (1897).
Kellas Nr. 85; Pictet, Scherrer, Helfer Nr. 628.
632e) A. Pictet, W. Scherrer, L. Helfer, C. r. **181**, 236 (1925).
632f) L. Hackspill, A. P. Rollet, M. Nicloux, C. r. **182**, 719 (1926).
632g) L. Hackspill, A. P. Rollet, Bull. Soc. chim. **39**, 32 (1926).

Keine endothermen Edelgasverbindungen bei hohen Temperaturen.

633) W. T. Cooke, Proc. Roy. Soc. [A] **77**, 148 (1906); Z. phys. Chem. **55**, 537 (1906).
634) H. v. Wartenberg, Z. anorg. Chem. **56**, 320 (1907).
635) W. Ramsay, Chem. News **72**, 51 (1895).
Ramsay, Collie Nr. 58.
636) F. Fischer, G. Iliovici, Ber. Dt. Chem. Ges. **41**, 3802 (1908).
637) F. Fischer, G. Iliovici, Ber. Dt. Chem. Ges. **41**, 4449 (1908).
638) F. Fischer, G. Iliovici, Ber. Dt. Chem. Ges. **42**, 527 (1909).
639) F. Fischer, F. Schröter, Ber. Dt. Chem. Ges. **43**, 1442 (1910).
640) F. Fischer, F. Schröter, Ber. Dt. Chem. Ges. **43**, 1454 (1910).

Berechnung der Bildungsenergie von Edelgasverbindungen.

641) H. G. Grimm, K. F. Herzfeld, Z. Phys. **19**, 141 (1923).

Ältere Versuche über die Bildung endothermer Edelgasverbindungen bei stiller Entladung.

Ramsay, Collie Nr. 58.
642) M. Berthelot, Compt. rend. **120**, 521 (1895).
642a) M. Berthelot, Compt. rend. **120**, 581 (1895).
643) M. Berthelot, Compt. rend. **120**, 652 (1895).
643a) M. Berthelot, Compt. rend. **120**, 797 (1895).
644) M. Berthelot, Compt. rend. **120**, 1316 (1895).
645) M. Berthelot, Compt. rend. **120**, 1386 (1895).
646) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [7] **7**, 5 (1896).
647) M. Berthelot, Compt. rend. **124**, 113 (1897); Ann. Chim. Phys. [7] **11**, 15 (1897).
648) M. Berthelot, Compt. rend. **129**, 71 (1900); Ann. Chim. Phys. [7] **19**, 66 (1900).
649) M. Berthelot, Compt. rend. **129**, 378 (1900); Ann. Chim. Phys. [7] **19**, 89 (1900).
650) E. Dorn, H. Erdmann, Lieb. Ann. **287**, 232 (1895).
651) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **87**, 381 (1912).

Verschwinden der Edelgase aus Spektralröhren.

652) L. Troost, L. Ouvrard, Compt. rend. **121**, 394 (1895).
Nasini, Anderlini Nr. 630a; Eder, Valenta Nr. 939; Kayser Nr. 936; Friedländer Nr. 937; Lockyer Nr. 44.
653) B. Brauner, Chem. News **71**, 271 (1895).
Travers Nr. 52; Baly Nr. 890; Valentiner, Schmidt Nr. 344.
654) W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. [A] **77**, 149 (1905); Z. phys. Chem. **55**, 538 (1906).
654a) A. A. C. Swinton, Proc. Roy. Soc. [A] **79**, 134 (1907).
654b) R. Pohl, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **9**, 306 (1907).
655) F. Soddy, T. D. Mackenzie, Proc. Roy. Soc. [A] **80**, 92 (1908); Jb. Rad. **5**, 14 (1908).
655a) A. A. C. Swinton, Proc. Roy. Soc. [A] **81**, 453 (1908).

656) W. M. Watts, Chem. News **97**, 95 (1908).
656a) R. Pohl, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **11**, 135 (1908).
657) V. Kohlschütter, R. Müller, Z. Elektrochem. **12**, 365 (1906).
658) V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **12**, 869 (1906).
659) V. Kohlschütter, Th. Goldschmidt, Z. Elektrochem. **14**, 221 (1908).
660) F. Fischer, O. Hähnel, Z. Elektrochem. **14**, 366 (1908).
661) V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **14**, 417 (1908).
662) F. Fischer, O. Hähnel, Z. Elektrochem. **14**, 433 (1908).
663) V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **14**, 437 (1908).
664) F. Fischer, O. Hähnel, Z. Elektrochem. **14**, 677 (1908).
665) V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **14**, 581 (1908).
666) J. Stark, Z. Elektrochem. **14**, 752 (1908).
667) V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **15**, 316 (1909).
668) J. Stark, Z. Elektrochem. **15**, 509 (1909).
669) F. Fischer, Z. Elektrochem. **15**, 512 (1909).
670) V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **15**, 930 (1909).
671) V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **17**, 393 (1911).
672) V. Kohlschütter, Jb. Rad. **9**, 355 (1912).
673) V. Kohlschütter, A. Noll, Z. Elektrochem. **18**, 419 (1912).
674) V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **18**, 837 (1912).
675) G. Claude, Compt. rend. **153**, 713 (1911).
676) G. Claude, Compt. rend. **156**, 1317 (1913).
677) B. Hodgson, Phys. Z. **13**, 595 (1912).
678) L. Vegard, Ann. Phys. [4] **50**, 769 (1916).
Debierne Nr. 69 (S. 44); Collie Nr. 952; Nyswander, Lind, Moore Nr. 960.
679) N. R. Campbell, J. W. H. Ride (G. E. Co.), Phil. Mag. [6] **40**, 585 (1920).
679a) N. R. Campbell (G. E. Co.), Phil. Mag. [6] **41**, 685 (1921).
679b) N. R. Campbell, H. Ward (G. E. Co.), Phil. Mag. [6] **43**, 914 (1922).
680) Research Staff of the G. E. Co., Phil. Mag. [6] **45**, 98 (1923).
680a) K. H. Kingdon, I. Langmuir, Phys. Rev. [2] **22**, 148 (1923).
680b) N. R. Campbell, E. G. New (G. E. Co.), Phil. Mag. [6] **48**, 553 (1924).
681) S. Dushman, Hochvakuumtechnik. Springer 1926, S. 232.
682) E. Pietsch, „Gasabsorption unter dem Einfluß elektrischer Entladungen". Ergebnisse der exakt. Naturw. Bd. V (1926).
683) E. H. Boomer, Nature **115**, 16 (1925); Proc. Roy. Soc. [A] **109**, 198 (1925).
684) S. C. Lind, D. C. Bardwell, Science **61**, 344 (1925).
685) H. B. Lemon, Science **81**, 516 (1925).

Gasförmige Edelgasverbindungen?

Patterson, Cripps, Gray Nr. 1365.
686) J. J. Manley, Nature **114**, 861 (1924).
687) J. J. Manley, Nature **115**, 337 (1925).
688) J. J. Manley, Nature **115**, 947 (1925).
689) J. J. Manley, Nature **117**, 587 (1926); Phil. Mag. [6], **4**, 699 (1927).
690) G. Joos, Naturw. **13**, 697 (1925).

Edelgasmolionen.

691) J. J. Thomson, Phil. Mag. [6] **21**, 225 (1911).
Aston Nr. 487 (S. 99); J. J. Thomson Nr. 76; Aston Nr. 77.
692) T. R. Hogness, E. G. Lunn, Phys. Rev. [2] **26**, 44 (1925).
693) L. Hamburger, Versl. Akad. Amsterd. **22**, 1168 (1920).
694) F. Skaupy, Z. Phys. **3**, 175 (1920).

Edelgasmolekel-Spektrum.

695) E. Goldstein, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **15**, 402 (1913); Phys. Z. **14**, 624 (1913).
Heuse Nr. 1188.

696) W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. [A] **89**, 146 (1913).
697) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. [A] **91**, 208 (1915).
698) T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. [A] **91**, 421 (1915).
699) J. W. Nicholson, Proc. Roy. Soc. [A] **91**, 432 (1915).
700) W. Lenz, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **21**, 632 (1919).
Skaupy Nr. 694.
701) W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. [A] **101**, 38 (1922).
702) W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. [A] **103**, 315 (1923).
703) A. Kratzer, Z. Phys. **16**, 353 (1923).
704) Takahashi, Japan J. Phys. **2**, 95 (1923).
Déjardin Nr. 845.
705) H. St. Allen, Proc. Soc. Edinburgh **44**, 116 (1924).
705a) W. E. Curtis, W. Jevons, Nature **116**, 746 (1925).
706) W. E. Curtis, R. G. Long, Proc. Roy. Soc. [A] **108**, 513 (1925).
706a) T. R. Merton, J. G. Pilley, Proc. Roy. Soc. [A] **109**, 267 (1925).
706b) R. S. Mulliken, Proc. Acad. Washin. **12**, 158 (1926).
706c) J. C. McLennan, H. Grayson Smith, C. A. Lea, Proc. Roy. Soc. [A] **113**, 183 (1926).
706d) W. Leo, Ann. Phys. [4] **81**, 757 (1926).
706e) L. A. Sommer, Proc. Acad. Washing. **13**, 213 (1927).

2. Stellung der Edelgase im periodischen System.

Einordnung des Argons.

707) J. Dewar, Chem. News **70**, 87 (1894).
708) J. Stoney, Chem. News **71**, 67 (1895).
709) B. Brauner, Chem. News **71**, 78 (1895).
710) J. B. Mason, Chem. News **71**, 78 (1895).
710a) M. Dennstedt, Chem. Ztg. **19**, 2164 (1895).
711) D. I. Mendelejew, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **27**, 17 (1895); Z. anorg. Chem. **9**, 236 (1895); Chem. News **72**, 144 (1895).
712) Lord Rayleigh, Nature **52**, 119 (1895).
713) E. Reynolds, Nature **51**, 486 (1895).
714) Gladstone, Nature **51**, 486 (1895).
715) F. Rang, Chem. News **72**, 200 (1895).
716) W. W. Andrews, Chem. News **71**, 235 (1895).

Voraussage der Edelgase.

717) F. Flawitzky, Z. anorg. Chem. **11**, 264 (1895).
718) J. Thomsen, Z. anorg. Chem. **9**, 23 (1895).
719) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **120**, 361, 1097 (1895).
720) C. J. Reed, Chem. News **71**, 213 (1895).
721) R. M. Deely, Chem. News **72**, 297 (1895).
722) Sedgwick, Chem. News **71**, 139 (1895).
Zusammenfass. Darstellung Mugdan (D).

Stellung der Edelgasgruppe im System.

723) W. Ramsay, „An undiscovered gas". Robert Boyle-Lecture 1896.
724) W. Ramsay, Ber. Dt. Chem. Ges. **31**, 3111 (1898).
725) W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **63**, 408 (1898).
726) L. Errera, Bull. Acad. Bélg. [4] **1900**, 152.
727) A. Werner, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 914, 2022 (1905).
728) R. Abegg, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 1386, 2330 (1905).
729) G. Rudorf, Chem. Ztg. **30**, 595 (1906).
730) F. Paneth, Z. angew. Chem. **36**, 407 (1923).
731) A. v. Antropoff, Z. angew. Chem. **37**, 217 (1924).
732) H. Danneel, Z. angew. Chem. **37**, 290 (1924).
733) F. Paneth, Z. angew. Chem. **37**, 421 (1924).
734) A. v. Antropoff, Z. angew. Chem. **37**, 695 (1924).

Edelgase als Vorbilder beim Bau chemischer Verbindungen.

Sedgwick Nr. 722.
735) W. Kossel, Ann. Phys. [4] **49**, 229 (1916).
736) G. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 762 (1916).
737) J. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 868 (1919).
738) J. Langmuir, Proc. Acad. Washing. **5**, 252 (1919).
739) W. Kossel, Z. Phys. **1**, 395 (1920).
740) K. Fajans, Naturw. **11**, 165 (1923).
741) C. A. Knorr, Z. anorg. Chem. **129**, 109 (1923).
742) A. Hantzsch, Ber. Dt. Chem. Ges. **58**, 612 (1925).
743) F. Paneth, E. Rabinowitsch, Ber. Dt. Chem. Ges. **58**, 1138 (1925).
744) W. Hückel, Z. Elektrochem. **27**, 305 (1921).
745) H. G. Grimm, Z. Elektrochem. **31**, 474 (1925); „Handb. der Physik" von Geiger und Scheel, Bd. 24, S. 466, Verl. J. Springer, Berlin 1927.

3. Dielektrische und magnetische Eigenschaften.

Magnetische Eigenschaften.

746) P. Tänzler, Ann. Phys. **24**, 931 (1907).
747) Také Soné, Phil. Mag. [6] **39**, 305 (1920).
748) W. Pauli, Z. Phys. **2**, 201 (1920).
749) G. Joos, Z. Phys. **19**, 347 (1923).
750) A. P. Wills, L. G. Hector, Phys. Rev. [2] **23**, 209 (1925).
750a) L. Crow, Proc. Roy. Soc. Canada **19**, III, 63 (1925).
750b) B. Cabrera, J. Physique [6] **6**, 241 (1925).
751) L. Hector, Phys. Rev. [2] **24**, 418 (1925).
751a) E. Lehrer, Ann. Phys. [4] **81**, 229 (1926); Z. Phys. **37**, 155 (1926).

Dielektrizitätskonstante.

751b) E. Hochheim, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **10**, 446 (1908).
751c) M. Wolfke, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 171b; Versl. Akad. Amsterd. **33**, 696 (1924).

Theoretische Ableitungen.

751d) J. H. van Vleck, Proc. Acad. Washing. **12**, 662 (1926).
751e) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. [A] **114**, 181 (1927).

4. Spektrale Eigenschaften der Edelgase.

Das Spektrum des He^+-Ions.

1. Ausmessung und Theorie.

752) E. C. Pickering, Astrophys. J. **5**, 92 (1897).
753) J. R. Rydberg, Astrophys. J. **6**, 233 (1897).
754) A. Fowler, Monthly Not. Roy. Astr. Soc. **73**, 62 (1912); Z. wiss. Phot. **12**, 357 (1913).
755) N. Bohr, Phil. Mag. [6] **26**, 1 (1913).
756) A. Fowler, Nature **92**, 95 (1913).
757) N. Bohr, Nature **92**, 231 (1913).
758) A. Fowler, Nature **92**, 232 (1913).
759) J. Stark, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **16**, 468 (1914).
760) A. Fowler, Phil. Trans. [A] **214**, 225 (1914).
761) E. J. Evans, Phil. Mag. [6] **29**, 284 (1915).
761a) N. Bohr, Nature **95**, 6 (1915).
762) F. Paschen, Ann. Phys. [4] **50**, 901 (1916).
763) A. Sommerfeld, Ann. Phys. [4] **51**, 1 (1916).
764) Th. Lyman, Science **50**, 481 (1919).

765) J. C. McLennan, P. A. Petrie, Proc. Roy. Soc. Canada **15**, III, 15 (1921).
765a) H. H. Plaskett, Nature **108**, 209 (1921).
766) H. Bell, Phil. Mag. [6] **40**, 489 (1920).
767) J. J. Hopfield, S. W. Leifson, Astrophys. J. **58**, 59 (1923).
Lyman s. Nr. 788.
767a) S. Goudsmit, G. E. Uhlenbeck, Physica **5**, 266 (1925).
767b) J. C. Slater, Proc. Acad. Washing. **11**, 732 (1925).
767c) A. Sommerfeld, A. Unsöld, Z. Phys. **36**, 259 (1926).
767d) W. Heisenberg, P. Jordan, Z. Phys. **37**, 263 (1926).
767e) A. Sommerfeld, A. Unsöld, Z. Phys. **38**, 237 (1926).
Sommerfeld Nr. 1019; Hund Nr. 928a; Leo Nr. 706d.
767f) P. Kunze, Ann. Phys. [4], **79**, 610 (1926).
767g) E. Gehrcke, Phys. Z. **26**, 675 (1925).

2. Stark-Effekt.

Nyquist Nr. 803.
768) J. Stark, O. Hardtke, G. Liebert, Ann. Phys. [4] **56**, 569 (1918).
768a) J. S. Foster, Astrophys. J. **62**, 229 (1925).
769) P. S. Epstein, Ann. Phys. [4] **58**, 553 (1918).

3. Zeemann-Effekt.

769a) H. M. Hansen, J. C. Jacobsen, Math. fys. Meddel. Dansk. Vidensk. Selsk. **3**, Nr. 11 (1921).
Slater Nr. 767b; Sommerfeld, Unsöld Nr. 767c.

4. Kritische Spannungen.

770) F. Rau, Abh. Naturwiss. Ges. Würzburg **1914**, S. 20.
Horton, Davies Nr. 840; Franck, Knipping Nr. 833; Compton, Lilly Nr. 850; Compton, Lilly, Olmstead Nr. 849; Davies Nr. 843; Déjardin Nr. 845.

Das Spektrum des Heliumatoms.

1. Ausmessung.

771) W. Crookes, Astrophys. J. **2**, 227 (1895); Chem. News **72**, 87 (1895); Z. anorg. Chem. **11**, 6 (1895).
772) C. Runge, F. Paschen, Ber. Akad. Berlin **1895**, 639.
Runge, Paschen Nr. 46, 47.
773) J. Schniederjost, Z. wiss. Phot. **2**, 265 (1904).
774) Lord Rayleigh, Phil. Mag. [6] **11**, 685 (1906).
775) Lord Rayleigh, Phil. Mag. [6] **15**, 548 (1908).
776) F. Paschen, Ann. Phys. [4] **27**, 537 (1908).
777) F. Paschen, Ann. Phys. [4] **29**, 625 (1909).
778) P. Eversheim, Z. wiss. Phot. **8**, 148 (1910).
779) F. Paschen, Ann. Phys. [4] **36**, 191 (1911).
780) A. Ignatieff, Ann. Phys. [4] **43**, 1117 (1914).
781) P. W. Merrill, Bull. U. S. Bureau Stand. **14**, 159 (1918); Chem. News **116**, 130 (1917).
782) O. W. Richardson, C. B. Bazzoni, Phil. Mag. [6] **34**, 285 (1917).
783) H. Fricke, Th. Lyman, Phil. Mag. [6] **41**, 814 (1921).
784) Th. Lyman, Science **56**, 167 (1922); Phys. Rev. [2] **21**, 202 (1923).
785) H. C. Offerhaus, Arch. néerl. [3 A] **7**, 60 (1923).
785a) A. E. Ruark, P. D. Foote, E. L. Mohler, J. Amer. opt. Soc. **8**, 17 (1924).
786) L. S. Ornstein, H. C. Burger, Z. Phys. **26**, 57 (1924).
787) R. Brunetti, Atti Accad. Linc. [5] **33**, II, 413 (1924).
788) Th. Lyman, Nature **113**, 785 (1924); Astrophys. J. **60**, 1 (1924).
Dorgelo, Abbinck Nr. 907a.

788a) D. Burger, Z. Phys. **38**, 437 (1926).
788b) W. A. McNair, W. H. McCurdy, Nature **117**, 159 (1926).
789) W. V. Houston, Proc. Acad. Washing. **13**, 91 (1927).

2. Formelmäßige Seriendarstellung.

790) W. Ritz, Ann. Phys. [4] **12**, 264 (1903).
791) W. M. Hicks, Phil. Trans. [A] **210**, 57 (1911).
Merrill Nr. 781.
792) W. M. Hicks, „Treatise on the analysis of spectra". Cambridge 1922.
793) A. Fowler, „Report on series in line spectra". London 1922.

3. Absorption.

794) A. L. Hughes, F. E. Poindexter, Phys. Rev. [2] **23**, 769 (1924).
794a) A. Wolf, B. B. Weatherby, Phys. Rev. [2] **29**, 135 (1927).
795) F. Paschen, Ann. Phys. [4] **45**, 625 (1914).
795a) H. B. Dorgelo, T. P. K. Washington, Versl. Akad. Amsterd. **35**, 1009 (1926).
795b) W. H. McCurdy, Nature **117**, 122 (1926), Proc. Acad. Washington **12**, 231 (1926).
795c) C. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. [A] **114**, 650 (1927).

4. He-Spektrum im elektrischen Feld.

796) J. Stark, Ann. Phys. [4] **43**, 965 (1914).
797) J. Stark, G. Wendt, Ann. Phys. [4] **43**, 383 (1914).
798) J. Stark, H. Kirschbaum, Ann. Phys. [4] **43**, 991, 1017 (1914).
799) T. Takamine, Yoshida, Mem. Coll. Sci. Kyoto **2**, 6 (1914).
800) J. Koch, Ann. Phys. [4] **48**, 98 (1915).
801) R. Brunetti, Atti Accad. Linc. Rend. [5] **24** I, 719 (1915).
802) R. Brunetti, Atti Accad. Linc. Rend. [5], **24** II, 55 (1915).
803) H. Nyquist, Phys. Rev. [2] **10**, 226 (1917).
804) J. Stark, Ann. Phys. [4] **56**, 577 (1918).
805) G. Liebert, Ann. Phys. [4] **56**, 589 (1918).
806) G. Liebert, Ann. Phys. [4] **56**, 610 (1918).
806a) N. Bohr, „Quantentheorie der Spektrallinien". Vieweg 1923, S. 153.
807) J. Stark, O. Hardtke, Ann. Phys. [4] **58**, 712 (1919).
807a) T. Takamine, N. Kokubu, Mem. Coll. Sci. Kyoto **3**, 275 (1919).
808) J. S. Foster, Phys. Rev. [2] **20**, 214 (1922).
809) W. Tschulanowsky, Z. Phys. **16**, 300 (1923).
810) J. S. Foster, Phys. Rev. [2] **23**, 667 (1924).
810a) J. M. Devey, Phys. Rev. [2] **28**, 1108 (1926).
810b) J. S. Foster, Astrophys. J. **63**, 191 (1926).
810c) T. Takamine, S. Werner, Naturw. **14**, 47 (1926).
810d) J. S. Foster, Proc. Roy. Soc. [A] **114**, 47 (1927).
811) J. Holtsmark, Ann. Phys. [4] **58**, 577 (1919).
812) T. H. Merton, Proc. Roy. Soc. [A] **95**, 30 (1919).
812a) J. Stark, Ann. Phys. [4] **60**, 196 (1919).

5. He-Spektrum im magnetischen Feld.

813) A. A. Michelson, Phil. Mag. [5] **45**, 348 (1898).
814) G. Berndt, Ann. Phys. [4] **8**, 625 (1902).
815) A. Gray, W. Stewart, R. A. Houston, D. B. McQuistan, Proc. Roy. Soc. **72**, 16 (1903).
816) W. Lohmann, Phys. Z. **7**, 809 (1906).
816a) W. Lohmann, Phys. Z. **9**, 145 (1908).
817) W. Lohmann, Z. wiss. Phot. **6**, 1 (1908).
818) J. E. Purvis, Proc. Cambr. Soc. **15**, 45 (1908).
819) J. Molyneux, Phys. Z. **13**, 259 (1912).
820) F. Paschen, E. Back, Ann. Phys. [4] **39**, 897 (1912).
Slater Nr. 767b; Waran Nr. 399a.

6. Kritische Spannungen des Heliums.

821) J. Franck, G. Hertz, Phys. Z. **20**, 132 (1919).
822) J. Franck, Phys. Z. **22**, 388, 409, 441, 466 (1921).
823) C. B. Bazzoni, J. Frankl. Inst. **196**, 627 (1923).
824) F. Horton, Proc. Phys. Soc. **36**, 1 (1924).
825) K. T. Compton, F. L. Mohler, „Ionisierungs- und Anregungsspannungen" (Fortschritte der Chem., Phys. und phys. Chem. Bd. 18) 1925.
826) J. Franck, P. Jordan, „Anregung von Spektrallinien durch Stöße". Springer, Berlin 1925.
827) J. Franck, P. Jordan, „Anregung von Quantensprüngen" in Handb. der Phys. von Geiger und Scheel Bd. XXII, Verl. J. Springer, Berlin 1926.

828) J. Franck, G. Hertz, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **15**, 34 (1913).
829) W. I. Pawlow, Proc. Roy. Soc. [A] **90**, 398 (1914).
830) C. B. Bazzoni, Phil. Mag. [6] **32**, 566 (1916).
831) J. M. Benade, Phys. Rev. [2] **10**, 77 (1917).
832) J. M. Benade, K. T. Compton, Phys. Rev. [2] **11**, 184 (1918).
832a) F. S. Goucher, Proc. Phys. Soc. **33**, 13 (1920).

833) J. Franck, P. Knipping, Phys. Z. **20**, 481 (1919).
834) J. Franck, F. Reiche, Z. Phys. **1**, 154 (1920).
835) J. Franck, P. Knipping, Phys. Z. **22**, 447 (1921); Z. Phys. **1**, 320 (1920).
836) J. Franck, Z. Phys. **11**, 155 (1922).
837) J. Franck, Verh. Dt. Phys. Ges. [3] **3**, 29 (1922).
838) G. Hertz, Naturw. **11**, 778 (1923); Z. Phys. **22**, 18 (1924).
839) F. Horton, A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. [A] **95**, 408 (1919).
840) F. Horton, A. C. Davies, Phil. Mag. [6] **39**, 592 (1920).
841) F. Horton, V. A. Bailey, Phil. Mag. [6] **40**, 440 (1921).
842) F. Horton, A. C. Davies, Phil. Mag. [6] **42**, 746 (1921).
843) A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. [A] **100**, 599 (1922).
844) A. C. Davies, Phil. Mag. [6] **45**, 786 (1923).
Sponer Nr. 1047.
845) G. Déjardin, J. Physique [6] **4**, 121 (1923).
846) C. A. Mackay, Phys. Rev. [2] **21**, 717 (1923); Phys. Rev. [2] **24**, 319 (1924); Phil. Mag. [6] **46**, 828 (1923).
846a) C. B. Bazzoni, J. T. Lay, Science **61**, 518 (1925).
846b) E. G. Dymond, Proc. Roy. Soc. [A] **107**, 291 (1925).
846c) G. Glockler, Phys. Rev. [2] **27**, 423 (1926).

7. Akkumulative Ionisation; Niedervoltbogen.

Bazzoni Nr. 830; Benade, Compton Nr. 832; Franck, Hertz Nr. 821; Goucher Nr. 832a.
847) K. T. Compton, Phil. Mag. [6] **40**, 553 (1920).
848) K. T. Compton, Phys. Rev. [2] **15**, 476 (1920).
849) K. T. Compton, E. G. Lilly, P. S. Olmstead, Phys. Rev. [2] **16**, 282 (1920).
850) K. T. Compton, E. G. Lilly, Astrophys. J. **52**, 1 (1920).
851) K. T. Compton, Phil. Mag. [6] **43**, 531 (1922).
852) K. T. Compton, Phys. Rev. [2] **20**, 283 (1922).
853) K. T. Compton, Phil. Mag. [6] **45**, 750 (1923).
Horton, Davies Nr. 842; Davies Nr. 843.
854) F. Horton, A. C. Davies, Phil. Mag. [6] **44**, 1140 (1922).
855) F. M. Kannenstine, Astrophys. J. **55**, 345 (1922).
856) F. M. Kannenstine, Astrophys. J. **59**, 133 (1924).
857) A. J. Dempster, Astrophys. J. **59**, 142 (1924).
858) R. Bär, M. v. Laue, E. Meyer, Z. Phys. **20**, 83 (1923).
859) R. Bär, Z. Phys. **31**, 430 (1924).
860) C. Eckart, K. T. Compton, Phys. Rev. [2] **24**, 97 (1924).
Compton, Eckart Nr. 993.
861) C. Eckart, Phys. Rev. [2] **26**, 454 (1925).

8. Das Heliumatommodell.

862) N. Bohr, Phil. Mag. [6] **26**, 476 (1913).
863) F. Tank, Ann. Phys. [4] **59**, 293 (1919).
864) A. Landé, Phys. Z. **20**, 228 (1919).
865) A. Landé, Phys. Z. **21**, 114 (1920).
Franck, Reiche Nr. 834.
866) N. Bohr, Z. Phys. **2**, 464 (1920).
867) E. C. Kemble, Phil. Mag. [6] **12**, 123 (1921).
868) N. Bohr, Z. Phys. **9**, **1** (1922).
869) J. H. van Vleck, Phys. Rev. [2] **19**, 419 (1922).
870) J. H. van Vleck, Phys. Rev. [2] **21**, 372 (1922).
871) H. A. Kramers, Z. Phys. **13**, 312 (1923).
872) M. Born, W. Heisenberg, Z. Phys. **16**, 229 (1923).
873) N. Bohr, Ann. Phys. [4] **71**, 228 (S. 270) (1923).
874) O. Halpern, Z. Phys. **18**, 344 (1923).
875) M. Born, „Vorlesungen über die Atommechanik" Bd. I, S. 327—341. Berlin, Springer, 1925.

876) I. Langmuir, Phys. Rev. [2] **17**, 339 (1922).
877) E. C. Kemble, Science **52**, 581 (1922).
878) H. O. Newboult, Phil. Mag. [6] **45**, 1085 (1923).
879) A. Sommerfeld, J. Amer. Opt. Soc. **7**, 509 (1923); „Atombau und Spektrallinien", 4. Aufl. 1924.
Sommerfeld Nr. 1019.
880) L. Silberstein, Astrophys. J. **56**, 119 (1922).
881) C. V. Raman, A. S. Ganesan, Astrophys. J. **57**, 243 (1923).
882) L. Silberstein, Astrophys. J. **57**, 248 (1923).
883) W. M. Hicks, Nature **111**, 146 (1923).
884) L. Silberstein, Astrophys. J. **57**, 257 (1923).
885) L. Silberstein, Astrophys. J. **57**, 262 (1923).
886) C. V. Raman, A. S. Ganesan, Astrophys. J. **59**, 61 (1924).
887) F. J. v. Wiśniewski, Phys. Z. **25**, 135 (1924).
888) W. Heisenberg, Z. Phys. **25**, 176 (1924).
889) H. St. Allen, Proc. Edinb. Soc. **44**, 116 (1924).

9. Formale und wellenmechanische Theorie des Heliumspektrums.

Slater Nr. 767 b; Hund Nr. 928 a.
889 a) A. Unsöld, Z. Phys. **36**, 92 (1926).
889 b) W. Heisenberg, Z. Phys. **39**, 499 (1926).
889 c) J. C. Slater, Proc. Acad. Washing. **13**, 423 (1927).
889 d) G. W. Kellner, Z. Phys. **44**, 91 (1927).

Das Neonspektrum.

1. Ausmessung und Serienordnung des ersten Spektrums.

Ramsay, Travers Nr. 55; Liveing, Dewar Nr. 70.
890) E. C. C. Baly, Phil. Trans. [A] **202**, 183 (1904); Phys. Z. **4**, 799 (1904).
Watson Nr. 73.
891) J. G. Priest, U. S. Bureau Stand. Sci. Papers Nr. 179; Bull. U. S. Bureau Stand. **8**, 539 (1912).
892) A. Pérard, Compt. rend. **154**, 1798 (1912).
893) H. E. Watson, Proc. Cambr. Soc. **16**, 130 (1911); Astrophys. J. **33**, 399 (1911).
894) R. Rossi, Phil. Mag. [6] **26**, 981 (1913).
895) W. F. Meggers, Bull. U. S. Bureau Stand. **12**, 198 (1915).
896) R. Takamine, Proc. Math.-Phys. Soc. Tokyo **8**, 9 (1915).
897) K. W. Meissner, Ann. Phys. [4] **51**, 95 (1915).
898) K. W. Meissner, Phys. Z. **17**, 549 (1916).
899) K. W. Meissner, Ann. Phys. [4] **58**, 333 (1918).

900) K. Burns, W. F. Meggers, P. W. Merrill, Bull. U. S. Bureau Stand. **14**, 765 (1919); J. Franklin Inst. **187**, 113 (1919).
901) F. Paschen, Ann. Phys. [4] **60**, 405 (1919).
902) F. Paschen, Ann. Phys. [4] **63**, 201 (1920).
903) A. Pérard, Compt. rend. **176**, 375 (1923).
903a) P. Wallerath, Ann. Phys. [4] **75**, 37 (1924).
904) K. W. Meissner, Ann. Phys. [4] **73**, 643 (1924).
905) W. H. J. Childs, Nature **115**, 572 (1925).
906) G. Hertz, Z. Phys. **32**, 933 (1925).
906a) K. Burns, J. Amer. Opt. Soc. **11**, 301 (1925).
906b) G. S. Monk, Astrophys. J. **62**, 375 (1925).
907) Th. Lyman, F. A. Saunders, Proc. Acad. Washing. **12**, 92 (1926).
907a) H. B. Dorgelo, J. H. Abbinck, Physica **6**, 150 (1926); Z. Phys. **37**, 667 (1926).
907b) M. R. Johnson, R. C. Johnson, Phil. Mag. [6] **2**, 593 (1926).
907c) G. Hansen, Naturw. **15**, 163 (1927).

2. Höhere Spektren.

Liveing, Dewar Nr. 70.
908) T. H. Merton, Proc. Roy. Soc. [A] **89**, 447 (1914).
909) L. Bloch, E. Bloch, G. Déjardin, Compt. rend. **180**, 731 (1925).
910) L. Bloch, E. Bloch, G. Déjardin, Compt. rend. **182**, 451 (1926); J. Physique [6] **7**, 129 (1926).
Lyman, Saunders Nr. 907.
910a) P. K. Kichlu, Nature **119**, 671 (1927).

3. Neonspektrum im elektrischen Feld.

Nyquist Nr. 803.
911) K. W. Meissner, Ber. Phys. Ges. Zürich Nr. 1964 (1921).

4. Neonspektrum im magnetischen Feld.

911a) W. Lohmann, Z. wiss. Phot. **6**, 41 (1907).
Purvis Nr. 818.
912) T. Takamine, K. Yamada, Proc. Math.-Phys. Soc. Tokyo **7**, 277 (1914).
913) H. Nagaoka, Proc. Phys. Soc. **28**, 83 (1921).
Waran Nr. 399a.
914) E. Back, Ann. Phys. [4] **76**, 273 (1925).

5. Absorption im Neon.

Meissner Nr. 898, 977.
915) K. W. Meissner, Ann. Phys. [4] **76**, 124 (1925).
916) H. Buisson, C. Jausseran, Compt. rend. **180**, 505 (1925).
916a) H. B. Dorgelo, Z. Phys. **34**, 766 (1925); Physica **5**, 90 (1925).
Dorgelo, Washington Nr. 795a; Cuthbertson Nr. 795c; Childs Nr. 905.

6. Formale Theorie des Neonspektrums und seines Zeemann-Effekts.

916b) C. Runge, Phys. Z. **8**, 232 (1907).
917) A. Sommerfeld, Ann. Phys. [4] **63**, 220, S. 254 (1920).
918) W. Grotrian, Phys. Z. **21**, 638 (1920).
919) A. Landé, Phys. Z. **22**, 417 (1921).
920) W. Grotrian, Z. Phys. **8**, 116 (1921).
921) A. Landé, Z. Phys. **17**, 292 (1923).
922) A. Landé, W. Heisenberg, Z. Phys. **25**, 279 (1924).
923) P. Jordan, Z. Phys. **31**, 877 (1925).
Dorgelo Nr. 916a.
924) S. Goudsmit, Z. Phys. **32**, 111 (1925).
Back Nr. 914.

925) A. Landé, Ann. Phys. [4] **76**, 273 (1925).
926) E. Back, A. Landé, „Zeemanneffekt und Multiplettstruktur". Springer, Berlin 1925.
927) S. Goudsmit, Z. Phys. **32**, 794 (1925).
928) F. Hund, Z. Phys. **33**, 345 (1925).
928a) F. Hund, „Linienspektren und periodisches System". Springer, Berlin 1927.
928b) S. Goudsmit, E. Back, Z. Phys. **40**, 530 (1927).

7. Kritische Spannungen des Neons.

Franck, Hertz Nr. 828.
929) F. Horton, A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. [A] **98**, 124 (1921).
s. Franck Nr. 822c.
930) F. Horton, A. C. Davies, Phil. Mag. [6] **41**, 921 (1921).
931) G. Hertz, Z. Phys. **18**, 307 (1923); Versl. Akad. Amsterd. **31**, 249, 506 (1923).
932) G. Hertz, Z. Phys. **22**, 18 (1924); Versl. Akad. Amsterd. **32**, 860 (1923).
933) G. Hertz, J. C. Sharp de Visser, Z. Phys. **31**, 470 (1925); Physica **5**, 41 (1925).
934) G. Déjardin, Compt. rend. **182**, 452 (1926).
935) G. Holst, E. Oosterhuis, Physica **4**, 42 (1924).
Mohler Nr. 992a, 1186e.

Spektren der schweren Edelgase.

1. Ausmessung des Argonspektrums.

Rayleigh, Ramsay Nr. 4; Crookes Nr. 5.
936) H. Kayser, Ber. Akad. Berlin **1896**, 551; Astrophys. J. **4**, 1 (1896).
937) S. Friedländer, Z. phys. Chem. **19**, 657 (1896).
938) J. M. Eder, E. Valenta, Monatsh. **16**, 893 (1895); „Beiträge zur Photochemie" S. 214.
939) J. M. Eder, E. Valenta, Monatsh. **17**, 50 (1896); „Beiträge zur Photochemie" S. 216.
940) J. M. Eder, E. Valenta, Denkschr. Akad. Wien **64**, I (1896); „Beiträge zur Photochemie" S. 220.
941) C. Runge, F. Paschen, Astrophys. J. **8**, 97 (1898).
942) C. Runge, Astrophys. J. **9**, 281 (1899).
Baly Nr. 890; Paschen Nr. 776.
943) Th. Lyman, Astrophys. J. **33**, 98 (1911).
944) W. Stahl, Z. wiss. Phot. **9**, 302 (1911).
Meissner Nr. 897.
945) Th. Lyman, Astrophys. J. **43**, 89 (1916).
946) W. F. Meggers, U. S. Bureau Stand. Sci. Pap. **17**, 193 (1921).
946a) Th. Lyman, F. A. Saunders, Nature **116**, 358 (1925).
947) F. A. Saunders, Proc. Acad. Washing. **12**, 556 (1926).
Hertz, Abbinck Nr. 954.
947a) H. B. Dorgelo, J. H. Abbinck, Z. Phys. **41**, 753 (1926).
Meissner Nr. 965, 966.

2. Ausmessung der Spektren des Kryptons und Xenons.

Ramsay, Travers Nr. 54, 60.
948) C. Runge, Astrophys. J. **10**, 73 (1899).
Ladenburg, Krügel Nr. 59a; Liveing, Dewar Nr. 74; Baly Nr. 890.
949) H. Buisson, Ch. Fabry, Compt. rend. **156**, 945 (1913).
950) E. P. Lewis, Astrophys. J. **43**, 67 (1916).
951) P. W. Merrill, U. S. Bureau Stand. Sci. Pap. **15**, 251 (1919).
952) J. N. Collie, Proc. Roy. Soc. [A] **97**, 349 (1920).
953) A. Pérard, C. r. **176**, 1060 (1923).

954) G. Hertz, J. H. Abbinck, Naturw. **14**, 648 (1926).
L. und E. Bloch, Déjardin Nr. 998; Meggers Nr. 946.
954a) L. B. Taylor, Proc. Acad. Washing. **12**, 658 (1926).
954b) E. Gehrcke, L. Janicki, Ann. Phys. [4] **81**, 314 (1926).
954c) O. Otsuka, Z. Phys. **36**, 786 (1926).

3. Ausmessung des Emanationsspektrums.

Ramsay, Collie Nr. 68.
955) A. T. Cameron, W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. [A] **81**, 210 (1903).
956) E. Rutherford, T. Royds, Phil. Mag. [6] **16**, 313 (1908); Radium **5**, 200 (1908).
957) T. Royds, Proc. Roy. Soc. [A] **82**, 22 (1909); Radium **6**, 39 (1909).
958) T. Royds, Phil. Mag. [6] **17**, 202 (1909).
959) H. E. Watson, Proc. Roy. Soc. [A] **83**, 50 (1909).
Debierne Nr. 69 (S. 43).
960) R. E. Nyswander, S. C. Lind, R. B. Moore, Astrophys. J. **54**, 285 (1921).

4. Serienordnung (Ar, Kr, X).

961) J. Rydberg, Astrophys. J. **6**, 338 (1897).
962) E. Paulson, Phys. Z. **15**, 831 (1914).
Meissner Nr. 898; Meggers Nr. 946.
963) K. A. Nissen, Phys. Z. **21**, 25 (1920).
964) K. W. Meissner, Z. Phys. **37**, 238 (1926).
Saunders Nr. 947.
965) K. W. Meissner, Z. Phys. **39**, 172 (1926).
966) K. W. Meissner, Z. Phys. **40**, 839 (1926).

967) E. Paulson, Astrophys. J. **41**, 75 (1915).
967a) W. Hicks, Phil. Mag. [6] **45**, 486 (1923).

968) E. Paulson, Ann. Phys. [4] **45**, 419 (1914).
Merril Nr. 951; Lewis Nr. 950; Meggers Nr. 946.
Taylor Nr. 954a.

969) E. Paulson, Astrophys. J. **40**, 298 (1914).
970) L. A. Sommer, Z. Phys. **13**, 85 (1923).

971) W. Hicks, Phil. Trans. [A] **220**, 381 (1919).

5. Stark-Effekt im Ar.

972) E. Böttcher, F. Tuczek, Ann. Phys. [4] **61**, 107 (1920).
973) W. Steubing, Phys. Z. **23**, 427 (1923).

6. Zeemann-Effekt im Ar und Kr.

974) A. A. Michelson, Astrophys. J. **8**, 37 (1898).
Berndt Nr. 814; Lohmann Nr. 911a.
975) A. Dufour, Radium **8**, 97 (1911).
976) O. Lüttig, Ann. Phys. [4] **38**, 43 (1912).

7. Absorption im Argon.

977) K. W. Meissner, Phys. Z. **26**, 687 (1925).
Dorgelo, Washington Nr. 795a; Cuthbertson Nr. 795c.

8. Kritische Spannungen (Ar, Kr, X, RaEm).

Zusammenfassende Berichte Nr. 821—827; Franck, Hertz Nr. 828.
978) J. C. McLennan, Phys. Rev. [2] **10**, 84, (1917).
979) G. Holst, A. N. Koopmans, Versl. Akad. Amsterd. **27**, 901 (1919).
980) F. Horton, A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. [A] **97**, 1 (1920).
981) C. G. Found, Phys. Rev. [2] **16**, 41 (1920).
982) G. Déjardin, Compt. rend. **172**, 1347 (1921).
983) G. Déjardin, Compt. rend. **172**, 1482 (1921).
984) F. Horton, A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. [A] **102**, 131 (1922).
985) W. W. Shaver, Proc. Roy. Soc. Canada **16** III, 135 (1922).
986) G. Déjardin, Compt. rend. **175**, 1203 (1922).
Minkowski, Sponer Nr. 1046; Sponer Nr. 1047.
987) G. Déjardin, Compt. rend. **176**, 894 (1923).
988) G. Déjardin, Compt. rend. **178**, 1069 (1924); Ann. Physique [10] **2**, 241 (1924).
989) H. A. Barton, Phys. Rev. [2] **25**, 469 (1925).
990) G. Hertz, R. Kloppers, Z. Phys. **31**, 463 (1925).
Hertz, Abbinck Nr. 954.
991) L. A. Turner, Phil. Mag. [6] **48**, 1010 (1924).
992) G. Glockler, Phil. Mag. [6] **50**, 997 (1925).
992a) F. L. Mohler, Science **63**, 405 (1926).
992b) F. Struwe, Z. Phys. **36**, 410 (1926).
992c) F. Struwe, Z. Phys. **37**, 859 (1926).
Mohler Nr. 1186e.

9. Akkumulation der Stoßenergie; Niedervoltbogen.

Horton, Davies Nr. 984; Déjardin Nr. 983, 987, 988; Shaver Nr. 985; Holst, Oosterhuis Nr. 935.
993) K. T. Compton, C. Eckart, Phys. Rev. [2] **25**, 139 (1925).

10. Ursprung des roten und blauen Spektrums.

994) J. Trowbridge, T. W. Richards, Phil. Mag. [5] **43**, 77 (1897); Amer. J. Sci. **3**, 15 (1897).
995) J. Stark, H. Kirschbaum, Ann. Phys. [4] **42**, 255 (1913); Ber. Akad. München **1913**, 331.
996) K. Friedersdorff, Ann. Phys. [4] **47**, 737 (1915).
Grotrian Nr. 920; Déjardin Nr. 983, 987, 988; Shaver Nr. 985.
997) W. Grotrian, Verh. Dt. Phys. Ges. [3] **3**, 41 (1922).
998) L. Bloch, E. Bloch, G. Déjardin, Compt. rend. **178**, 766 (1924); Ann. Physique [10] **2**, 461 (1924).
998a) W. Grotrian, Z. Phys. **40**, 10 (1926).
Mohler Nr. 992a; Dorgelo, Abbinck Nr. 947a.

Röntgenspektren der Edelgase.

1. Ausmessung.

999) H. Fricke, Phys. Rev. [2] **16**, 202 (1920).
1000) M. de Broglie, A. Lepape, Compt. rend. **176**, 1611 (1923).
1001) A. Lepape, A. Dauvillier, Compt. rend. **177**, 34 (1923).
1002) F. Holweck, Compt. rend. **180**, 266 (1925).
1003) F. Holweck, Compt. rend **180**, 658 (1925).
1003a) F. Holweck, Compt. rend. **182**, 53 (1926).
1003b) D. Coster, J. H. van der Tuuk, Z. Phys. **37**, 367 (1926).

2. Extrapolationen.

1004) W. Kossel, Z. Phys. **2**, 470 (1920).
1005) J. C. McLennan, Proc. Acad. Washing. **7**, 293 (1921).

1006) N. Bohr, D. Coster, Z. Phys. **12**, 342 (1923).
1007) M. Levi, Proc. Roy. Soc. Canada **18** III, 159 (1924).
Grotrian Nr. 920, 997, 998a; Fowler Nr. 1089.

Elektronenanordnung in den Edelgasen.

Kossel Nr. 735; Lewis Nr. 736; Langmuir Nr. 737, 738.
1008) M. Born, A. Landé, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **20**, 210, 230 (1918).
1009) A. Landé, Ber. Akad. Berlin **1919**, 101.
1010) A. Landé, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **21**, 2 (1919).
1011) A. Landé, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **21**, 644, 653 (1919).
1012) A. Landé, Z. Phys. **2**, 83, 380 (1920).
1013) J. J. Thomson, Phil. Mag. [6] **41**, 510 (1921).
Bohr Nr. 868, 873.
1014) M. de Broglie, A. Dauvillier, J. Physique [6] **5**, 1 (1924).
1015) I. Stoner, Phil. Mag. [6] **48**, 719 (1924).
1016) Main Smith, „Chemistry and Atomic Structure", London 1924.
1017) W. Pauli, Z. Phys. **31**, 765 (1925).
1018) A. Landé, Naturw. **13**, 604 (1925).
1019) A. Sommerfeld, „Three lectures on atomic physics" (1926).
Hund Nr. 928a.

5. Edelgasatome und Korpukularstrahlen.

Bewegung langsamer Elektronen in Edelgasen.

1. Elastizität der Stöße.

1020) J. Franck, R. Pohl, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **9**, 69, 194 (1907).
1021) J. Franck, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **12**, 291 (1910).
1022) J. Franck, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **12**, 613 (1910).
1023) J. Franck, Jb. Rad. **9**, 235 (1912).
1024) J. Franck, G. Hertz, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **15**, 373 (1913).
1025) J. Franck, G. Hertz, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **15**, 613 (1913).
1026) J. Franck, G. Hertz, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **15**, 929 (1913); Phys. Z. **14**, 1115 (1913).
1027) J. Franck, G. Hertz, Phys. Z. **17**, 409 (1916).
1028) J. Franck, G. Hertz, Phys. Z. **17**, 430 (1916).
1029) G. Hertz, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **19**, 268 (1917).
1030) F. Skaupy, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **19**, 264 (1917).
1031) F. Skaupy, Z. Phys. **2**, 213 (1920).
1032) J. S. Townsend, V. A. Bailey, Phil. Mag. [6] **43**, 593 (1922).
1033) J. S. Townsend, V. A. Bailey, Phil. Mag. [6] **43**, 1127 (1922).
1034) J. S. Townsend, V. A. Bailey, Phil. Mag. [6] **44**, 1033 (1922).
1035) J. S. Townsend, V. A. Bailey, Phil. Mag. [6] **46**, 657 (1923).
1036) V. A. Bailey, Phil. Mag. [6] **47**, 379 (1923).
1037) L. B. Loeb, Phys. Rev. [2] **23**, 157 (1924).
1037a) H. B. Wahlin, Phys. Rev. [2] **27**, 588 (1926).

2. Wirkungsquerschnitt gegenüber langsamen Elektronen.

1038) H. F. Mayer, Ann. Phys. [4] **64**, 451 (1921).
1039) G. Ramsauer, Phys. Z. **21**, 576 (1920).
1040) G. Ramsauer, Phys. Z. **22**, 613 (1921).
1041) G. Ramsauer, Ann. Phys. [4] **64**, 513 (1921).
1042) G. Ramsauer, Ann. Phys. [4] **66**, 546 (1921).
1043) G. Ramsauer, Jb. Rad. **19**, 345 (1922).
1044) G. Ramsauer, Ann. Phys. [4] **72**, 345 (1923).
1045) G. Hertz, Versl. Akad. Amsterd. **31**, 94 (1922); Physica **2**, 87 (1922).
1046) R. Minkowski, H. Sponer, Z. Phys. **15**, 399 (1923).
1047) H. Sponer, Z. Phys. **18**, 249 (1923).
Townsend, Bailey Nr. 1032—1035; Bailey 1036.
1048) R. N. Chaudhuri, Phil. Mag. [6] **46**, 461 (1923).
1049) R. B. Brode, Phys. Rev. [2] **25**, 636 (1925).
1049a) M. Rusch, Phys. Z. **26**, 748 (1925).

1050) M. Rusch, Ann. Phys. [4] **80**, 707 (1926).
1050a) E. Brüche, Naturw. **15**, 408 (1927); Ann. Phys. [4], **81**, 537; **82**, 25, 912; **83**, 1065 (1927).
1051) F. Hund, Z. Phys. **13**, 241 (1923).
1052) F. Zwicky, Phys. Z. **24**, 171 (1923).
1052a) W. Elsasser, Naturw. **13**, 711 (1925).
1052b) E. G. Dymond, Nature **118**, 336 (1926).
1052c) E. Brüche, Ann. Phys. [4], **84**, 279 (1927).
1052d) H. Faxén, J. Holtsmark, Z. Phys. **45**, 307 (1927).

Bewegung schneller Elektronen in Edelgasen.

1. Jonisierungsfunktion.

1053) W. Kossel, Ann. Phys. [4] **37**, 393 (1912).
1054) S. Dushman, C. G. Found, Phys. Rev. [2] **17**, 7 (1921).
1055) C. G. Found, S. Dushman, Phys. Rev. [2] **23**, 734 (1924).
1056) A. Ll. Hughes, E. Klein, Phys. Rev. [2] **23**, 450 (1924).
1057) W. P. Jesse, Phys. Rev. [2] **26**, 208 (1925).
1058) K. T. Compton, C. C. van Voorhis, Phys. Rev. [2] **26**, 436 (1925).
1058a) K. T. Compton, C. C. van Voorhis, Phys. Rev. [2] **27**, 724 (1926).
1058b) F. M. Penning, Physica **6**, 290 (1926).
1059) I. Langmuir, H. A. Jones, Science **59**, 380 (1924).
1059a) I. Langmuir, H. A. Jones, Phys. Rev. [2] **27**, 806 (1926).

2. Anregungsfunktion.

1060) E. Gehrcke, R. Seeliger, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **14**, 335 (1912).
1061) E. Gehrcke, R. Seeliger, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **14**, 1023 (1912).
1062) K. F. Nesturch, Phil. Mag. [6] **30**, 244 (1915).
1063) T. H. Merton, J. W. Nicholson, Phil. Trans. [A] **217**, 237 (1917).
1064) T. H. Merton, J. W. Nicholson, Phil. Trans. [A] **220**, 137 (1919).
1065) R. Seeliger, E. Pommerenig, Ann. Phys. [4] **59**, 589 (1919).
1066) R. Seeliger, Ann. Phys. [4] **59**, 610 (1919).
1067) R. Seeliger, G. Mierdel, Z. Phys. **5**, 182 (1921).
1068) R. Seeliger, F. Schramm, Z. Phys. **7**, 93 (1921).
1069) R. Seeliger, Phys. Z. **22**, 610 (1921).
1070) R. Seeliger, G. Mierdel, Z. Phys. **19**, 230 (1923).
1071) A. Ll. Hughes, P. Lowe, Proc. Roy. Soc. [A] **104**, 480 (1923).
1072) C. B. Bazzoni, J. T. Lay, Phys. Rev. [2] **23**, 327 (1923).
1073) A. Udden, J. C. Jacobsen, Phys. Rev. [2] **23**, 322 (1924).
1074) P. Lowe, D. C. Rose, Proc. Roy. Soc. Canada **18** III, 313 (1924).
1074a) H. B. Dorgelo, W. de Groot, Z. Phys. **36**, 897 (1926).
1074b) C. Heinrich, Ann. Phys. [4], **80**, 349 (1926).
1074c) D. A. Keys, M. S. Home, Phys. Rev. [2] **27**, 709 (1926).
1074d) A. Dauvillier, C. r. **182**, 575 (1926).

3. Wirkungsquerschnitt gegenüber schnellen Elektronen.

1075) P. Lenard, Ann. Phys. [4] **12**, 714 (1903).
1076) A. Becker, Ann. Phys. [4] **17**, 381 (1905).
1077) J. Robinson, Phys. Z. **11**, 11 (1910).

Positive Strahlen in Edelgasen.

1078) E. P. Adams, Phys. Rev. [2] **24**, 108 (1907).
1079) N. Bohr, Phil. Mag. [6] **25**, 10 (1913).
1080) T. S. Taylor, Phil. Mag. [6] **26**, 402 (1913).
1081) E. Rutherford, J. M. Nuttal, Phil. Mag. [6] **26**, 702 (1913).
1082) R. Millikan, Phys. Rev. [2] **18**, 456 (1921).
1083) T. R. Wilkins, Phys. Rev. [2] **19**, 210 (1922).
1084) F. Hauer, Ber. Akad. Wien **131** IIa, 583 (1922).
1085) W. C. McQuarrie, Proc. Roy. Soc. Canada **17** III, 111 (1923).
1086) D. M. Bose, S. K. Ghosh, Nature **111**, 463 (1923).
1087) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. [A] **103**, 62 (1923).

1088) S. Rosseland, Phil. Mag. [6] **45**, 65 (1923).
1089) A. Fowler, Proc. Cambridge Soc. **21**, 531 (1923).
1090) L. F. Bates, Proc. Roy. Soc. [A] **106**, 622 (1924).
1091) B. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. [A] **107**, 332 (1925).
1092) B. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. [A] **107**, 340 (1925).
1093) A. J. Dempster, Phil. Mag. [7] **3**, 115 (1927).
1093a) J. Chadwick, H. G. Emeléus, Phil. Mag. [7] **1**, 1 (1926).
1093b) L. Meitner, K. Freitag, Z. Phys. **37**, 481 (1926).
1093c) R. Conrad, Z. Phys. **35**, 73 (1925).
1093d) G. P. Thomson, Phil. Mag. [7], **2**, 1076 (1926).

6. Elektrische Entladungen in Edelgasen.

Unselbständige Entladung.

Hertz Nr. 1029.
1094) G. Hertz, Z. Phys. **32**, 298 (1925).
1095) G. Hertz, Phys. Z. **26**, 868 (1925).
1096) K. T. Compton, Phys. Rev. [2] **22**, 432 (1923).
Loeb Nr. 1037.

Halb-selbständige Entladung.

1097) E. W. F. Gill, F. B. Pidduck, Phil. Mag. [6] **16**, 280 (1908).
1098) E. W. F. Gill, F. B. Pidduck, Phil. Mag. [6] **23**, 837 (1912).
1099) T. L. R. Ayres, Phil. Mag. [6] **45**, 353 (1923).
1100) J. S. Townsend, Phil. Mag. [6] **45**, 444 (1923).
1101) J. S. Townsend, Phil. Mag. [6] **45**, 1071 (1923).
1102) J. S. Townsend, S. P. McCallum, Phil. Mag. [6] **47**, 737 (1924).
1103) S. P. McCallum, C. M. Focken, Phil. Mag. [6] **49**, 1309 (1925).
1104) J. S. Townsend, C. M. Focken, Phil. Mag. [7] **2**, 474 (1926).
Vgl. a. Townsend, Bailey Nr. 1032—1036.

Funkenpotential.

Collie, Ramsay Nr. 397.
1105) R. Strutt, Phil. Trans. [A] **193**, 377 (1900).
1106) F. Ritter, Ann. Phys. [4] **14**, 118 (1904).
1107) E. Bouty, J. Physique [4] **2**, 401 (1903); **3**, 12 (1904).
1108) E. Bouty, J. Physique [4] **3**, 489, 593 (1903); Compt. rend. **138**, 616 (1904).
1109) E. Bouty, Compt. rend. **145**, 225 (1907).
1110) E. Bouty, Compt. rend. **150**, 149, 1380 (1910).
1111) E. Bouty, Compt. rend. **150**, 1643 (1910).
1112) E. Bouty, Ann. chim. phys. [8] **23**, 5 (1911).
1113) E. Bouty, Compt. rend. **155**, 1207 (1912).
1114) E. Bouty, Compt. rend. **156**, 25 (1912).
1115) E. Bouty, Ann. chim. phys. [8] **28**, 55 (1913).
1116) J. N. Collie, Proc. Roy. Soc. [A] **82**, 378 (1908).
K.-Onnes Nr. 1353; Fischer, Hähnel Nr. 367.
1117) H. E. Watson, Proc. Cambridge Soc. **17**, 90 (1912).
Gill, Pidduck Nr. 1097, 1098; Ayres Nr. 1099; Townsend Nr. 1100.
1118) G. Holst, A. N. Koopmans, Versl. Akad. Amsterd. **26**, 502 (1917).
1119) G. Holst, E. Oosterhuis, Versl. Akad. Amsterd. **29**, 849 (1921).
1120) G. Holst, E. Oosterhuis, Versl. Akad. Amsterd. **30**, 10 (1921).
1121) G. Holst, E. Oosterhuis, Compt. rend. **175**, 577 (1922).
1122) G. Holst, E. Oosterhuis, Phil. Mag. [6] **46**, 1117 (1923).
1123) P. Knipping, Naturw. **11**, 756 (1923).
1124) A. Günther-Schulze, Z. Phys. **31**, 606 (1925).

Spitzen-, Büschel- und stille Entladung.

1124a) E. Warburg, Ann. Phys. [4] **2**, 295 (1900).
1124b) P. Ewers, Ann. Phys. [4] **17**, 781 (1905); Phys. Z. **7**, 224 (1906).

1124c) K. Przibram, Ber. Akad. Wien **116** IIa, 557 (1907).
1124d) K. Przibram, Ber. Akad. Wien **121** IIa, 2163 (1912).
1124e) St. Sachs, Ann. Phys. [4] **47**, 886 (1915).

Glimmentladung.

1125) R. Bär, „Glimmentladung", im Hdb. der Physik von Geiger und Scheel, Bd. 14. Springer 1927.
1125a) R. Seeliger, J. Schmekel, Phys. Z. **26**, 471 (1925).

1. Kathodendunkelraum, Kathodenfall und kathodische Stromdichte.

1126) R. J. Strutt, Phil. Mag. [5] **49**, 293 (1900).
1127) W. Heuse, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **2**, 16 (1900); Ann. Phys. [4] **5**, 678 (1901).
1128) R. Defregger, Ann. Phys. [4] **12**, 662 (1903).
1129) K. Mey, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **5**, 72 (1903).
1130) H. Dember, Ann. Phys. [4] **20**, 379 (1906).
1131) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. [A] **80**, 45 (1907).
1132) K. Rottgardt, Ann. Phys. [4] **33**, 1161 (1910).
1133) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. [A] **84**, 526 (1911).
1134) F. W. Aston, H. E. Watson, Proc. Roy. Soc. [A] **86**, 168 (1912).
1135) G. Gehlhoff, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **14**, 960 (1912).
1135a) R. Holm, Phys. Z. **16**, 20 (1915).
1136) H. E. Watson, Paranjpé, J. Indian Inst. Sci. **2**, 43 (1918).
1137) Paranjpé, J. Indian Inst. Sci. **2**, 166 (1918).
1138) K. T. Compton, C. C. van Voorhis, Phys. Rev. [2] **15**, 492 (1920).
1139) G. Holst, E. Oosterhuis, Physica **1**, 78 (1921).
1140) W. Kossel, Jb. Rad. **18**, 326 (1921).
1141) H. Schüler, Phys. Z. **22**, 264 (1921).
1142) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. [A] **104**, 565 (1923).
1143) A. Günther-Schulze, Z. Phys. **20**, 1 (1923).
1144) A. Günther-Schulze, Z. Phys. **21**, 50 (1924).
1145) A. Günther-Schulze, Z. Phys. **24**, 52 (1924).
1146) A. Günther-Schulze, Z. Phys. **24**, 140 (1924).
1147) A. Günther-Schulze, Z. Phys. **28**, 129 (1924).
1148) A. Günther-Schulze, Z. Phys. **33**, 810 (1925).
1149) A. Günther-Schulze, Z. Phys. **34**, 549 (1925).

2. Anodenfall.

1150) A. Partzsch, Z. Phys. **15**, 287 (1923).
1151) F. M. Penning, Physica **4**, 380 (1924).
1151a) F. M. Penning, Physica **5**, 217 (1925).

3. Positive Säule.

Strutt Nr. 1126; Heuse Nr. 1127.
1152) R. Holm, Phys. Z. **9**, 558 (1908).
Gehlhoff Nr. 1135; Claude Nr. 463e, f, g.
1153) A. Günther-Schulze, Z. Phys. **22**, 70 (1924).
1153a) B. N. Banerji, Nature **116**, 429 (1925).
1153b) W. H. McCurdy, P. Dalton, Phys. Rev. [2] **27**, 163 (1926).

4. Druckunterschiede und Entmischungsvorgänge.

1154) L. Hamburger, Diss. Delft (1917); Z. wiss. Phot. **18**, 1 (1919).
Skaupy Nr. 354, 355, 1030, 1031; Skaupy, Bobek Nr. 356.
1154a) A. Rüttenauer, Z. Phys. **10**, 269 (1922).

5. Nicht-stationäre Formen der Glimmentladung.

Strutt Nr. 1126.
1155) H. Donaldson, Phil. Mag. [6] **22**, 720 (1911).
1155a) R. Wachsmuth, B. Winawer, Ann. Phys. [4] **42**, 585 (1913).
1156) R. Seeliger, Jb. Rad. **20**, 353 (1923).
1156a) A. Rüttenauer, Z. Phys. **15**, 33 (1923).
1156b) E. Mauz, R. Seeliger, Phys. Z. **26**, 47 (1925).
1156c) F. Kirchner, Ann. Phys. [4] **77**, 287 (1925).
1156d) B. Klarfeld, Z. Phys. **38**, 289 (1926).
1156e) F. W. Aston, T. Kikuchi, Proc. Roy. Soc. [A] **98**, 50 (1921).
1156f) T. Kikuchi, Proc. Roy. Soc. [A] **99**, 257 (1921).
1156g) R. Whiddington, Nature **116**, 506 (1925).
1156h) C. Samson, Z. techn. Phys. **6**, 281 (1925).
1156i) F. M. Penning, Phys. Z. **27**, 187 (1926).
1156k) H. Fischer, Z. phys. Chem. **109**, 74 (1923).

7. Optische Eigenschaften der Edelgase.

Brechung und Dispersion.

Rayleigh Nr. 57; Ramsay, Travers Nr. 53, 59, 60.
1157) W. Ramsay, M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. **62**, 225 (1897).
1158) W. Burton, Proc. Roy. Soc. [A] **80**, 390 (1908).
1159) C. Cuthbertson, E. P. Metcalfe, Proc. Roy. Soc. [A] **80**, 411 (1908).
1160) C. und M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. [A] **81**, 440 (1908).
1161) K. Herrmann, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **10**, 211, 476 (1908).
1162) K. Scheel, R. Schmidt, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **10**, 207 (1908); Phys. Z. **9**, 921 (1908).
1163) C. und M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. [A] **83**, 149 (1909).
1164) A. W. Porter, C. Cuthbertson, Nature **82**, 7 (1909).
Rudorf Nr. 1230.
1165) F. Ahrberg, Diss. Halle (1909).
1166) C. und M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. [A] **84**, 13 (1910).
1167) C. Cuthbertson, Phil. Mag. [6] **25**, 592 (1913).
1168) S. Valentiner, O. Zimmer, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **15**, 1301 (1913).
1169) J. Koch, Ark. Math. Fys. (1913); Ann. Phys. Beibl. 242 (1914).
1170) A. Heydweiller, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **16**, 724 (1914).
1171) W. J. Jones, J. R. Partington, Phil. Mag. [6] **29**, 31 (1915).
1172) M. Rusch, Ann. Phys. [4] **70**, 373 (1923).
1173) J. A. Wasastjerna, Soc. Fenniae Comment. **1**, 37; Chem. Zentralbl. **1923** III, 1539 (1923).
1174) R. Ladenburg, F. Reiche, Naturw. **11**, 584 (1923).
1175) B. Quarder, Ann. Phys. [4] **74**, 255 (1924).
1176) R. Ladenburg, H. Kopfermann, A. Carst, Phys. Z. **27**, 789 (1926); Ber. Akad. Berlin **1926**, 255.
1176a) W. H. McCurdy, A. Bramley, Phys. Rev. **27**, 314 (1926).
1177) R. Ladenburg, Naturw. **14**, 1208 (1926).
Cuthbertson Nr. 795c.
1177a) C. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. [A] **114**, 659 (1927).

Zerstreuung.

1178) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **95**, 155 (1918).
1179) J. Cabannes, Compt. rend. **171**, 852 (1920).
1180) J. Cabannes, Ann. Physique [9] **15**, 1 (1921).
1181) Lord Rayleigh (R. J. Strutt), Compt. rend. **171**, 1002 (1920).
1182) Lord Rayleigh (R. J. Strutt), Proc. Roy. Soc. [A] **98**, 57 (1920).

Absorption der Röntgenstrahlung; Sekundärstrahlung und Ionisation.

1183) J. A. Crowther, Phil. Mag. [6] **14**, 653 (1907).
1184) C. L. und F. A. Lindemann, Phys. Z. **13**, 104 (1912).

1185) P. Auger, Compt. rend. **177**, 169 (1923).
1186) P. Auger, Compt. rend. **180**, 65 (1925).
1186a) P. Auger, F. Perrin, Compt. rend. **180**, 1742 (1925).
1186b) P. Auger, Compt. rend. **180**, 1939 (1925).
1186c) P. Auger, Compt. rend. **182**, 773 (1926).
1186d) P. Auger, Compt. rend. **182**, 1215 (1926).
1186e) F. L. Mohler, Phys. Rev. [2] **28**, 46 (1926).

Molekulare Eigenschaften.

1. Molekulargewicht.

Bestimmung der Gasdichte.

1. Helium.

Ramsay Nr. 32; Ramsay, Collie, Travers Nr. 56; Langlet Nr. 33; Ramsay, Collie Nr. 51; Hagenbach Nr. 50; Ramsay, Travers Nr. 53, 60; Schultze Nr. 1211; Schwarze Nr. 1245; Olszewski Nr. 428; K.-Onnes Nr. 430; Schierloh Nr. 1213; Schmitt Nr. 1214; Lonius Nr. 1257.

1187) H. E. Watson (mit F. P. Burt), J. chem. Soc. **97**, 810 (1910).
1188) W. Heuse, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **15**, 518 (1913).
1189) T. S. Taylor, Phys. Rev. [2] **10**, 653 (1917).
1190) G. P. Baxter, H. W. Starkweather, Proc. Acad. Washing. **11**, 231 (1925).
1190a) G. P. Baxter, H. W. Starkweather, Proc. Acad. Washing. **12**, 20 (1926).

2. Neon.

Ramsay, Travers Nr. 60, Rudorf Nr. 1230; Watson Nr. 1187; Poser Nr. 1257a; Grollmuss Nr. 1257b.

1191) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. [A] **89**, 439 (1914).
1192) A. Leduc, Compt. rend. **158**, 864 (1914).

3. Argon.

Ramsay Nr. 4; Rayleigh Nr. 57; Schultze Nr. 1210; Schwarze Nr. 1245; Mehliss Nr. 1243; Niemeyer Nr. 1275; Tänzler Nr. 1212; Schmidt Nr. 1250; Fischer, Ringe Nr. 378; Fischer, Hähnel Nr. 367; Ramsay, Travers Nr. 59; Schierloh Nr. 1213; Lonius Nr. 1257.

1193) H. Schultze, Ann. Phys. [4] **48**, 269 (1915).
Holst, Hamburger Nr. 321.
1193a) A. Leduc, Compt. rend. **167**, 70 (1918).
1194) E. Moles, Ber. Dt. Chem. Ges. **60**, 134 (1927).

4. Krypton, Xenon.

Ramsay, Travers Nr. 60, Ramsay Nr. 88.

1195) R. B. Moore, J. chem. Soc. **93**, 2181 (1908).

5. Ra-Emanation.

1196) R. Whytlaw-Gray, W. Ramsay, Compt. rend **151**, 126 (1910); Proc. Roy. Soc. [A] **84**, 536 (1911); Jb. Rad. **8**, 5 (1911).

Berechnung des Molekulargewichts aus der Dichte.

s. Nr. 1187, 1188, 1190, 1190a, 1192, 1193, 1193a, 1194 sowie:

1197) Ph. A. Guye, Compt. rend. **140**, 1241 (1905); J. Chim. phys. **3**, 321 (1905).

1198) H. E. Watson, J. chem. Soc. **97**, 833 (1910).
1199) Ph. A. Guye, J. Chim. phys. **16**, 46 (1918).
Ramsay, Rudorf (B), S. 112, 173, 198, 259, 274.
1200) J. J. van Laar, J. Chim. phys. **17**, 266 (1919).
v. Laar Nr. 1289.

Effusion.

1201) F. G. Donnan, Phil. Mag. [6] **49**, 423 (1901).
Ramsay, Rudorf (B), S. 133, 230.
1202) A. Debierne, Compt. rend. **150**, 1740 (1910).
Debierne Nr. 69.
1203) M. S. Leslie, Compt. rend. **153**, 328 (1911).
1204) E. Marsden, A. B. Wood, Phil. Mag. [6] **26**, 948 (1913).

Diffusion durch poröse Stoffe.

Ramsay, Collie Nr. 51; Ramsay, Travers Nr. 53.
1205) H. A. Bumstead, L. P. Wheeler, Amer. J. Sci. [4] **17**, 97 (1904).
1206) W. Makower, Phil. Mag. [6] **9**, 56 (1905).
1207) P. B. Perkins, Amer. J. Sci. [4] **25**, 461 (1908).

2. Kinetische Eigenschaften der Edelgase.

Innere Reibung.

1. Messung.

Rayleigh Nr. 57.
1208) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **66**, 68 (1900).
1209) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **67**, 137 (1900).
1210) H. Schultze, Ann. Phys. [4] **5**, 140 (1901).
1211) H. Schultze, Ann. Phys. [4] **6**, 302 (1901).
1212) P. Tänzler, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **8**, 222 (1906).
1213) J. F. Schierloh, Diss. Halle (1908).
1214) K. Schmitt, Diss. Halle (1909).
1215) W. Kopsch, Diss. Halle (1909).
1216) K. Schmitt, Ann. Phys. [4] **30**, 393 (1909).
1217) A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. [A] **83**, 516 (1910).
1218) A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. [A] **84**, 181 (1910).
1219) A. O. Rankine, Phil. Mag. [6] **21**, 45 (1911).
1220) H. Kamerlingh-Onnes, S. Weber, Comm. Leyden Nr. 134 b; Versl. Akad. Amsterd. **21**, 1385 (1913).
1221) H. Vogel, Ann. Phys. [4] **43**, 1235 (1914).
1222) A. Gille, Ann. Phys. [4] **48**, 799 (1915).
1223) J. Yshida, Phys. Rev. [2] **21**, 550 (1923).
1224) M. N. States, Phys. Rev. [2] **21**, 662 (1923).
1225) E. Blankenstein, Phys. Rev. [2] **22**, 582 (1923).
1226) P. Günther, Z. phys. Chem. **110**, 626 (1924).

2. Berechnung des Molekulardurchmessers und -feldes.

1227) J. H. Jeans, Phil. Mag. [6] **8**, 692 (1904).
1228) W. Sutherland, Phil. Mag. [6] **17**, 320 (1909).
1229) W. Sutherland, Phil. Mag. [6] **19**, 25 (1910).
1230) G. Rudorf, Phil. Mag. [6] **17**, 795 (1909).
Rankine Nr. 1218, 1219.
1231) S. Chapman, Phil. Trans. [A] **211**, 433 (1912).
1232) A. Heydweiller, Ann. Phys. [4] **42**, 1273 (1913).
Eucken Nr. 1248; Ramsay, Rudorf (B), S. 17, 367.
1233) S. Chapmann, Phil. Trans. [A] **216**, 279 (1915).
1234) A. O. Rankine, Phil. Mag. [6] **29**, 552 (1915).

1235) A. O. Rankine, Phil. Mag. [6] **40**, 516 (1920).
1236) A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. [A] **98**, 360 (1921).
Weber Nr. 1251 (S. 1349).
1237) A. O. Rankine, J. C. Smith, Phil. Mag. [6] **42**, 601 (1921).
1238) L. St. Broughall, Phil. Mag. [6] **41**, 872 (1921).
1239) J. E. Jones, Proc. Roy. Soc. [A] **106**, 441 (1924).
Jones Nr. 1338.
1240) J. H. Jeans, „Dynamical theory of gases". Cambridge 1925. 4. Aufl.
1241) H. R. Hassé, W. R. Cook, Phil. Mag. [7] **3**, 977 (1927).

Wärmeleitung.

1. Hohe Drucke.

1242) W. Schwarze, Phys. Z. **3**, 264 (1902).
1243) O. Mehliss, Diss. Halle (1902).
1244) W. Schwarze, Phys. Z. **4**, 229 (1903).
1245) W. Schwarze, Ann. Phys. [4] **11**, 303 (1903).
1246) J. Wachsmuth, Phys. Z. **9**, 235 (1908).
1247) A. Eucken, Phys. Z. **12**, 1101 (1911).
1248) A. Eucken, Phys. Z. **14**, 324 (1913).
1249) E. Banawitz, Ann. Phys. [4] **48**, 577 (1915).
1250) S. Weber, Ann. Phys. [4] **54**, 437 (1917).
1251) S. Weber, Comm. Leyden Suppl. Nr. 42 b (1917); Versl. Akad. Amsterd. **26**, 1338 (1918).
1252) E. O. Hercus, T. H. Laby, Proc. Roy. Soc. [A] **95**, 190 (1919).
1252a) S. Weber, Ann. Phys. [4] **82**, 479 (1927).

2. Kleine Drucke.

1253) F. Soddy, A. J. Berry, Proc. Roy. Soc. [A] **83**, 254 (1910).
1253a) M. Knudsen, Ann. Phys. [4] **34**, 593 (1911).
1253b) M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie **1910**, Nr. 7, S. 295; Ann. Phys. [4] **35**, 983 (1911).
1254) F. Soddy, A. J. Berry, Proc. Roy. Soc. [A] **84**, 576 (1911).
1254a) M. Knudsen, Ann. Phys. [4] **46**, 641 (1915).
1255) F. Schreiner, Z. phys. Chem. **112**, 1 (1924).

Diffusion.

1. Edelgase ineinander.

1256) R. Schmidt, Ann. Phys. [4] **14**, 801 (1904).
1257) A. Lonius, Ann. Phys. [4] **29**, 664 (1909).
1257a) E. Poser, Diss. Halle (1916).
1257b) M. Grollmuss, Diss. Halle (1917).

2. Em in Gase.

1258) E. Rutherford, H. T. Brooks, Proc. Roy. Soc. Canada **7** III, 21 (1902).
1259) P. Curie, J. Danne, Compt. rend. **136**, 1314 (1903).
1260) A. Debierne, Radium **4**, 213 (1907).
1261) G. Bruhat, Compt. rend. **148**, 628 (1909); Radium **6**, 67, 109 (1909).
1262) L. Chaumont, Radium **6**, 106 (1909).
1263) S. Russ, Phil. Mag. [6] **17**, 412 (1909); Radium **6**, 109 (1909).
Leslie Nr. 576.

3. Em in Flüssigkeiten.

1263a) F. Wallstabe, Phys. Z. **4**, 721 (1913).
1263b) E. Rona, Z. phys. Chem. **92**, 113 (1917).
1263c) E. Ramstedt, Meddel. Nobelinst. **5**, 23 (1919).

4. He, Ne durch feste Körper.

1264) W. Ramsay, M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. **61**, 267 (1897).
1265) A. Jaquerod, F. L. Perrot, Arch. sci. phys. nat. [4] **18**, 613 (1904); Compt. rend. **139**, 789 (1904).
1265a) A. Jaquerod, F. L. Perrot, Arch. sci. phys. nat. [4] **20**, 28, 128 (1905); Compt. rend. **140**, 1542 (1905).
1265b) A. Jaquerod, F. L. Perrot, Arch. sci. phys. nat. [4] **20**, 454 (1905).
1266) E. Dorn, Phys. Z. **7**, 312 (1906).
Watson Nr. 1187; Cameron, Ramsay Nr. 567.
1267) O. W. Richardson, R. C. Ditto, Phil. Mag. [6] **22**, 704 (1911).
1268) A. Jaquerod, S. Przemyski, Arch. sci. phys. nat. [4] **34**, 255 (1912).
1269) A. Lo Surdo, Atti Accad. Linc. Rend. [5] **30** I, 85 (1921).
Cardoso Nr. 617.
1270) A. Piutti, E. Boggio-Lera, Atti Accad. Linc. Mem. [5] **14** (1923).
1271) A. Piutti, E. Boggio-Lera, Atti Accad. Linc. Rend. [5] **33** II, 532 (1924); Rend. Accad. Napoli **29**, 111 (1923).
1272) G. A. Williams, J. B. Ferguson, J. Amer. chem. Soc. **44**, 2160 (1922).
1273) G. A. Williams, J. B. Ferguson, J. Amer. chem. Soc. **46**, 635 (1924).
1273a) H. M. Elsey, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1600 (1926).
Paneth, Peters Nr. 629, 350; Paneth, Peters, Günther Nr. 629a.

1274) P. L. Mercanton, Phys. Z. **7**, 372 (1906).

3. Spezifische Wärme der gasförmigen Edelgase.

Schallgeschwindigkeit (Verhältnis c_p/c_v).

Rayleigh, Ramsay Nr. 4; Ramsay Nr. 32; Langlet Nr. 33; Ramsay, Collie, Travers Nr. 56; Ramsay, Travers Nr. 54.
1275) O. Niemeyer, Diss. Halle (1902).
1276) J. Kapp, Diss. Marburg (1907).
1277) U. Behn, H. Geiger, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **9**, 657 (1907).
1278) W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. [A] **86**, 100 (1912).
1279) F. Strieder, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **16**, 615 (1914).
1280) H. B. Dixon, C. Campbell, A. Parker, Proc. Roy. Soc. [A] **100**, 1 (1921).

Bestimmung von c_v und c_p.

1281) W. Dittenberger, Diss. Halle (1897).
1282) R. Thomas, Diss. Marburg (1905).
1283) M. Pier, Z. Elektrochem. **15**, 536 (1909).
1284) A. Eggert, Diss. Marburg (1910).
1285) N. Bjerrum, Z. Elektrochem. **18**, 101 (1912).
1286) K. Scheel, W. Heuse, Ber. Akad. Berlin **1913**, 44 (1913); Ann. Phys. [4] **40**, 473 (1913).
1287) A. Eggert, Ann. Phys. [4] **44**, 643 (1914).
1288) A. Eucken, Ber. Akad. Berlin **1914**, 682.
Eucken Nr. 1351.
1288a) W. Heuse, Ann. Phys. [4] **59**, 86 (1919).

4. Zustandseigenschaften gasförmiger Edelgase.

1289) J. J. van Laar, „L'hydrogène et les gaz nobles". Verl. A. W. Sijthoff, Leyden 1923.

Isothermenmessung.

1. Helium.

1290) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 102a (1908); Versl. Akad. Amsterd. **16**, 495 (1908).

1291) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 102 c (1908); Versl. Akad. Amsterd. 16, 815 (1908).
1292) J. Palacios Martinez, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 164 (1923); Arch. néerl. [3a] 6, 253 (1923).
1293) F. M. Penning, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 165 c (1924); Arch. néerl. [3a] 7, 166 (1924).
1294) J. D. A. Boks, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 170 a (1924); Rep. 4. Congress Refrigeration (1924).
1295) H. Kamerlingh-Onnes, J. D. A. Boks, Comm. Leyden Nr. 170 b (1924); Rep. 4. Congress Refrigeration (1924).
1296) F. P. G. A. J. van Agt, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 176 b (1925); Versl. Akad. Amsterd. 34, 625 (1925).

1297) L. Holborn, H. Schultze, Ann. Phys. [4] 47, 1089 (1915); Z. Elektrochem. 21, 508 (1915).
1298) L. Holborn, J. Otto, Z. Phys. 10, 367 (1922).
1299) L. Holborn, J. Otto, Z. Phys. 23, 77 (1924).
1300) L. Holborn, J. Otto, Z. Phys. 30, 320 (1924).
Holborn, Otto Nr. 1308.
1301) L. Holborn, J. Otto, Z. Phys. 38, 359 (1926).

Ramsay, Travers Nr. 60.
1302) A. Jaquerod, O. Scheuer, Compt. rend. 140, 1384 (1905).
1303) F. P. Burt, Trans. Faraday Soc. 6, 19 (1910).
1304) O. Sackur, Ber. Dt. Chem. Ges. 47, 1318 (1914).
1305) P. W. Bridgman, Proc. Acad. Washing. 9, 370 (1923).

2. Neon.

1306) H. Kamerlingh-Onnes, C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 147 d (1916); Versl. Akad. Amsterd. 24, 392 (1916).
1307) C. A. Crommelin, J. Palacios Martinez, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 154 a (1919); Versl. Akad. Amsterd. 27, 1316 (1919).
Holborn, Otto Nr. 1299.
1308) L. Holborn, J. Otto, Z. Phys. 33, 1 (1925).
Holborn, Otto Nr. 1001; Heuse Nr. 1317.
Ramsay, Travers Nr. 60; Burt Nr. 1303; Leduc Nr. 1192.

3. Argon.

1309) H. Kamerlingh-Onnes, C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 118 b (1910); Versl. Akad. Amsterd. 19, 582 (1910).
Holborn, Schultze Nr. 1297; Holborn, Otto Nr. 1299, 1300, 1301, 1308.
1310) Lord Rayleigh, Phil. Trans. [A] 198, 417 (1902); Z. phys. Chem. 41, 71 (1902).
Ramsay, Travers Nr. 60; Leduc Nr. 1193 a; Bridgman Nr. 1305.

4. Krypton, Xenon.

Ramsay, Travers Nr. 60.

5. Ra-Emanation.

Ramsay, Soddy Nr. 530; Cameron, Ramsay Nr. 567.

6. Gemische.

Holborn, Otto Nr. 1299; Holst, Hamburger Nr. 321.

Bestimmung des Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten.

1311) J. P. Kuenen, W. Randall, Proc. Roy. Soc. 59, 60 (1895).
1312) M. W. Travers, A. Jaquerod, Phil. Trans. [A] 200, 105 (1903); Z. phys. Chem. 45, 385 (1903).

1313) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 102 b (1908).
1314) E. H. Amagat, Compt. rend. **154**, 909 (1912).
1314a) A. Leduc, Compt. rend. **164**, 1003 (1917).
1315) F. Henning, W. Heuse, Z. Phys. **5**, 285 (1922).
1316) P. G. Cath, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 156 a (1923); Arch. néerl. [3 a] **6**, 1 (1923).
Leduc Nr. 1193 a; Holborn, Otto Nr. 1298, 1299, 1300; v. Agt, K.-Onnes Nr. 1296; Boks, K.-Onnes Nr. 1294.
1317) W. Heuse, Z. Phys. **37**, 157 (1926).

Zustandsgleichung gasförmiger Edelgase.

1318) H. Happel, Ann. Phys. [4] **21**, 342 (1907).
1319) H. Happel, Phys. Z. **8**, 204 (1907).
1320) G. Rudorf, Ann. Phys. [4] **29**, 751 (1909).
1321) H. Happel, Ann. Phys. [4] **30**, 175 (1909).
1322) G. van Rij, Diss. Amsterdam (1908).
1323) H. Happel, Phys. Z. **10**, 1026 (1909).
1324) G. Rudorf, Ann. Phys. [4] **31**, 416 (1910).
1325) H. Happel, Ann. Phys. [4] **31**, 841 (1910).
1326) H. Happel, Ann. Phys. [4] **32**, 868 (1910).
Ramsay, Rudorf (B), S. 209 ff.; K.-Onnes, Crommelin Nr. 1309.
1327) H. Kamerlingh-Onnes, C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 120 a (1911); Versl. Akad. Amsterd. **19**, 1177 (1911).
1328) H. Kamerlingh-Onnes, C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 121 b (1911); Versl. Akad. Amsterd. **20**, 68 (1911).
1329) H. Kamerlingh-Onnes, C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 128 (1912); Versl. Akad. Amsterd. **21**, 256 (1912).
1330) H. Kamerlingh-Onnes, C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 133 (1913); Versl. Akad. Amsterd. **21**, 873 (1913).
1331) A. Wohl, Z. phys. Chem. **87**, 1 (1913).
1332) Th. W. Richards, J. Amer. chem. Soc. **36**, 617 (1914); Z. anorg. Chem. **92**, 6 (1915).
1333) J. J. van Laar, Versl. Akad. Amsterd. **22**, 1093, 1303 (1914).
1334) J. H. Perry, J. phys. chem. **28**, 1108 (1924).
Holborn, Otto Nr. 1301, 1308; Cath, K.-Onnes Nr. 1316.

Berechnung der Molekulargröße und des Molekularfeldes aus den Isothermen.

Rudorf Nr. 1230.
1335) W. H. Keesom, Comm. Leyden Suppl. Nr. 26; Versl. Akad. Amsterd. **21**, 678 (1913).
1336) F. Zwicky, Phys. Z. **22**, 449 (1921).
1337) J. E. Jones, Proc. Roy. Soc. [A] **106**, 463 (1924).
1338) J. E. Jones, Proc. Roy. Soc. [A] **107**, 157 (1925).
1338a) J. E. Lennard-Jones, W. R. Cook, Proc. Roy. Soc. [A], **112**, 214 (1926).

5. Zustandseigenschaften flüssiger Edelgase.

Dichte s. Nr. 1362—1371;
Kompressibilität Nr. 1305, 1350 e, 1351.

Oberflächenspannung.

Baly, Donnan Nr. 1362.
1339) A. Th. van Urk, W. H. Keesom, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 179 a (1925); Versl. Akad. Amsterd. **34**, 900 (1925).
1339a) A. Th. van Urk, W. H. Keesom, G. P. Nijhoff, Comm. Leyden Nr. 182 b (1926), Versl. Akad. Amsterd. **35**, 482 (1926).
1340) H. Sirk, Z. phys. Chem. **114**, 114 (1924); Phys. Z. **25**, 545 (1924).
1340a) M. Mokruschin, Z. anorg. Chem. **153**, 273 (1926).

Assoziation, Molekularstruktur.

1341) F. Dolezalek, Z. phys. Chem. **93**, 585 (1919).
1342) J. A. Muller, Compt. rend. **175**, 760 (1922).
1343) W. H. Keesom, J. de Smedt, Versl. Akad. Amsterd. **31**, 87 (1922).
1344) W. H. Keesom, J. de Smedt, Versl. Akad. Amsterd. **32**, 72 (1923).

Spezifische Wärme.

Eucken Nr. 1351.
1344a) L. J. Dana, H. Kamerlingh-Onnes, Leyden Comm. Nr. 179 d (1925); Versl. Akad. Amsterd. **34**, 1340 (1925).

6. Zustandseigenschaften fester Edelgase.

Dichte, Kristallstruktur.

1345) W. Wahl, Z. phys. Chem. **87**, 371 (1911); Proc. Roy. Soc. [A] **84**, 101 (1913).
1346) W. L. Bragg, Phil. Mag. [6] **40**, 169 (1920).
1347) W. P. Davey, Phys. Rev. [2] **22**, 211 (1923).
1348) A. Eucken, „Grundriß der physik. Chemie". Leipzig 1922, S. 344.
1349) F. Simon, C. v. Simson, Z. Phys. **25**, 160 (1924).
1349a) D. Vorländer, W. H. Keesom, Ber. Dt. Chem. Ges. **59**, 2088 (1926).
1350) J. E. Jones, Proc. Roy. Soc. [A] **106**, 709 (1924).
Jones Nr. 1338.
1350a) V. M. Goldschmidt, „Geochemische Verteilungsgesetze" Nr. VII: „Gesetze der Kristallochemie", S. 52—58. Oslo 1926.
1350b) J. E. Lennard-Jones, P. A. Taylor, Proc. Roy. Soc. [A] **109**, 476 (1925).
1350c) J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. [A] **109**, 584 (1925).
1350d) J. E. Lennard-Jones, B. M. Dent, Proc. Roy. Soc. [A] **112**, 230 (1926).
1350e) Kippert, Diss. Berlin 1927.

Spezifische Wärme.

1351) A. Eucken, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **18**, 4 (1916).
1352) J. Narbutt, Phys. Z. **26**, 470 (1925).

7. Koexistenz der Aggregatzustände.

Kritische Konstanten.

1. Helium.

1353) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 112 (1909); Versl. Akad. Amsterd. **18**, 168 (1909).
1354) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 124 b (1911); Versl. Akad. Amsterd. **20**, 793 (1911).
1355) H. Kamerlingh-Onnes, S. Weber, Comm. Leyden Nr. 121 c (1915); Versl. Akad. Amsterd. **24**, 370 (1915).

2. Neon.

Kamerlingh-Onnes Nr. 1353; K.-Onnes, Crommelin Nr. 1306.
1356) H. Kamerlingh-Onnes, C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 121 c (1911); Versl. Akad. Amsterd. **20**, 79 (1911).
1357) H. Kamerlingh-Onnes, C. A. Crommelin, P. G. Cath, Comm. Leyden Nr. 131 b (1917); Versl. Akad. Amsterd. **25**, 1224 (1917).
1358) C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 162 c (1923); Rec. Trav. chim. **42**, 814 (1923).

3. Argon, Krypton, Xenon.

1359) C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 115 (1910); Versl. Akad. Amsterd. **18**, 924 (1910).
Olszewski Nr. 423; Ramsay, Travers Nr. 60; Patterson, Cripps, Gray Nr. 1365.

4. Ra-Emanation.

1360) R. W.-Gray, W. Ramsay, Z. phys. Chem. **70**, 116 (1909); J. chem. Soc. **95**, 1073 (1909).
1361) R. W.-Gray, W. Ramsay, Proc. chem. Soc. **25**, 82 (1909).

Dichte der koexistierenden Phasen.

Ramsay, Travers Nr. 60.
1362) E. C. C. Baly, F. G. Donnan, J. chem. Soc. **81**, 907 (1902).
1363) C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 118a (1911); Versl. Akad. Amsterd. **19**, 390 (1911).
1364) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 119a (1911); Versl. Akad. Amsterd. **19**, 1187 (1911).
1365) H. S. Patterson, R. S. Cripps, R. W.-Gray, Proc. Roy. Soc. [A] **86**, 579 (1912).
1366) E. Mathias, C. A. Crommelin, H. Kamerlingh-Onnes, Ann. Physique [9] **17**, 442 (1922); Comm. Leyden Nr. 131a (1913); Versl. Akad. Amsterd. **21**, 700, 893 (1913); Compt. rend. **156**, 129 (1913).
1367) H. Kamerlingh-Onnes, C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 147d (1916); Versl. Akad. Amsterd. **24**, 395 (1916).
1368) L. Schames, Ann. Phys. [4] **57**, 321 (1918).
1369) W. Hertz, Z. anorg. Chem. **105**, 171 (1919).
1370) E. Mathias, C. A. Crommelin, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 162b (1923); Ann. Physique [9] **19**, 231 (1923); Compt. rend. **175**, 333 (1922); Compt. rend. **176**, 939 (1923).
K.-Onnes, Boks Nr. 1295.
1371) E. Mathias, C. A. Crommelin, H. Kamerlingh-Onnes, J. C. Swallow, Comm. Leyden Nr. 172b (1925); Versl. Akad. Amsterd. **34**, 334 (1925); Compt. rend. **180**, 1005 (1925).
Gray, Ramsay Nr. 1360; Rutherford Nr. 1378; Paneth, Rabinowitsch Nr. 743.

Empirische Bestimmung des Dampfdrucks.

1. Helium.

K.-Onnes Nr. 1364, 1354; K.-Onnes, Weber Nr. 1355.

2. Neon.

1372) M. W. Travers, A. Jaquerod, Phil. Trans. [A] **200**, 175 (1903); Z. phys. Chem. **45**, 455 (1902).
K.-Onnes, Crommelin Nr. 1306; K.-Onnes, Crommelin, Cath Nr. 1357.
1373) P. G. Cath, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 152b (1917); Versl. Akad. Amsterd. **26**, 494 (1917).
1374) C. A. Crommelin, R. C. Gibson, Comm. Leyden Nr. 185b (1927); Versl. Akad. Amsterd. **36**, 173 (1927).

3. Argon.

Olszewski Nr. 423; Ramsay, Travers Nr. 60; Crommelin Nr. 1359.
1375) C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 138c (1913); Versl. Akad. Amsterd. **22**, 510 (1913).
1376) C. A. Crommelin, Comm. Leyden Nr. 140a (1914); Versl. Akad. Amsterd. **22**, 1212 (1914).
1377) F. Born, Ann. Phys. [4] **69**, 473 (1922).
Holst, Hamburger Nr. 321.

4. Krypton, Xenon, Ra-Emanation.

Ramsay, Travers Nr. 60; Patterson, Cripps, Gray Nr. 1365. Gray, Ramsay Nr. 1360, 1361.
1378) E. Rutherford, Phil. Mag. [6] 17, 723 (1909).

5. Zusammenstellung.

1379) C. A. Crommelin, Comm. Leyden Suppl. Nr. 60 (1924).

Analytische Darstellung der Dampfdruckkurve.

Happel Nr. 1318, 1321; Rudorf Nr. 1320; Ramsay, Rudorf (B) S. 32, 206, 371, 399; Crommelin Nr. 1375, 1376; K.-Onnes, Weber Nr. 1355; Cath, K.-Onnes Nr. 1373; Nernst Nr. 1399, S. 106, 147; Cederberg Nr. 1398.
1380) E. Ariès, Compt. rend. **165**, 1088 (1917).
1381) E. Ariès, Compt. rend. **166**, 57 (1917).
1382) E. Ariès, Compt. rend. **166**, 193 (1917).
1383) F. A. Henglein, Z. Elektrochem. **26**, 431 (1920).
1384) J. J. van Laar, Rec. Trav. chim. **39**, 215, 371 (1920).
1384a) L. Schames, Z. Phys. **1**, 198 (1920).
Born Nr. 1377; Crommelin Nr. 1379; v. Laar Nr. 1289.
1385) J. E. Verschaffelt, Arch. néerl. [3 A] **8**, 109 (1924/5).
Dana, K.-Onnes Nr. 1389.

Schmelzkurve und Tripelpunkt.

Ramsay, Travers Nr. 60; K.-Onnes, Crommelin Nr. 1306; Olszewski Nr. 423; Crommelin Nr. 1375, 1376; Holst, Hamburger Nr. 321; Born Nr. 1377; Gray, Ramsay Nr. 1360; Crommelin, Gibson Nr. 1374; Paneth, Rabinowitsch Nr. 743.
1386) W. H. Keesom, Compt. rend. **183**, 26 (1926).
1387) W. H. Keesom, Compt. rend. **183**, 189 (1926).
1388) G. Tammann, Ann. Phys. [4] **82**, 240 (1927).

Verdampfungs- und Schmelzwärme.

1. Direkte Messung.

Eucken Nr. 1351.
1389) L. J. Dana, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 179 c (1925); Versl. Akad. Amsterd. **34**, 1335 (1925).

2. Berechnung aus der Dampfdruckkurve.

Happel Nr. 1318, 1321; Rudorf Nr. 1320; Crommelin Nr. 1375, 1376.
1390) G. Rudorf, Z. Elektrochem. **15**, 748 (1909).
1391) W. Nernst, Z. Elektrochem. **22**, 185 (1916).
Ramsay, Rudorf (B), S. 48; Mathias, Crommelin, K.-Onnes Nr. 1370.
1392) E. Mathias, C. A. Crommelin, H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leyden Nr. 162 a (1922); Compt. rend. **174**, 1395 (1922); Ann. Physique [9] **19**, 239 (1923).
1393) H. Kamerlingh-Onnes, Rec. Trav. chim. **42**, 535 (1921).
Dana, K.-Onnes Nr. 1389; Born Nr. 1377; v. Laar Nr. 1289, S. 53.

3. Andere Berechnungen.

1394) R. de Forcrand, Compt. rend. **156**, 1439, 1809 (1913).
1394a) G. Rudorf, Z. Elektrochem. **15**, 746 (1909).
Henglein Nr. 1383.
1395) J. Narbutt, Phys. Z. **22**, 52 (1921).

Chemische Konstante.

1396) O. Sackur, „Nernst-Festschrift" S. 405. Verl. Knapp, Halle 1912.
1397) O. Sackur, Ann. Phys. [4] **40**, 67 (1913).
1398) I. M. Cederberg, „Termodynamische Berechnung chemischer Affinitäten". Berlin 1916.
Nernst Nr. 1391.
1399) W. Nernst, „Experimentelle und theoretische Grundlagen des neuen Wärmesatzes". Verl. Knapp, Halle 1918.
1399a) G. W. Lewis, G. E. Gibson, J. Amer. chem. Soc. **39**, 2554 (1917).
1399b) G. W. Lewis, G. E. Gibson, W. M. Latimer, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1008 (1923).
Born Nr. 1377.
1399c) F. Simon, Z. phys. Chem. **110**, 572 (1924).

8. Löslichkeit.

Hydratbildung.

1400) P. Villard, Compt. rend. **123**, 377 (1896).
1401) R. de Forcrand, Compt. rend. **135**, 959 (1902); Ann. Chim. Phys. [7] **29**, 46 (1903).
1402) R. de Forcrand, Compt. rend. **176**, 355 (1923).
1403) R. de Forcrand, Compt. rend. **181**, 15 (1925).
1404) G. Tammann, G. J. R. Krige, Z. anorg. Chem. **146**, 179 (1925).

Löslichkeit in H_2O.

1. Inaktive Edelgase.

Rayleigh, Ramsay Nr. 4; Regnard, Schloesing Nr. 632c; Ramsay, Collie, Travers Nr. 56; Rayleigh Nr. 57.
1405) T. Estreicher, Z. phys. Chem. **31**, 176 (1899).
1406) L. W. Winkler, Z. phys. Chem. **55**, 344 (1906).
1407) A. v. Antropoff, Proc. Roy. Soc. [A] **83**, 474 (1910).
1408) A. v. Antropoff, Z. Elektrochem. **25**, 269 (1919).
1409) H. P. Cady, H. M. Elsey, E. V. Berger, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1456 (1922).
1410) S. Valentiner, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **3**, 62 (1922).
Valentiner Nr. 1426, 1428.

2. Ra-Emanation.

1411) H. Rausch v. Traubenberg, Phys. Z. **5**, 130 (1904).
Himstedt Nr. 161.
1412) H. Mache, Ber. Akad. Wien **113** IIa, 1329 (1904); Phys. Z. **5**, 441 (1904).
1413) R. Hoffmann, Phys. Z. **6**, 337 (1905).
1414) H. W. Schmidt, Phys. Z. **6**, 561 (1905).
1415) H. Mache, St. Meyer, Ber. Akad. Wien **114** IIa, 355, 545 (1905); Phys. Z. **6**, 692 (1905).
1416) E. Ramstedt, Radium **8**, 253 (1911).
1417) R. W. Boyle, Phil. Mag. [6] **22**, 840 (1911).
1418) M. Kofler, Ber. Akad. Wien **121** IIa, 2169 (1912); Monatsh. **34**, 389 (1913).
1419) M. Szeparowicz, Ber. Akad. Wien **129** IIa, 437 (1920).

3. Th-Emanation.

1420) A. Klaus, Phys. Z. **6**, 820 (1905).
Boyle Nr. 1455.

4. Ac-Emanation.

1421) G. v. Hevesy, Phys. Z. **12**, 1214 (1911); J. phys. Chem. **16**, 429 (1912).
v. Hevesy (F).

5. Theorie.

1422) R. W. Boyle, Proc. Roy. Soc. Canada **6** III, 109 (1912).
1423) St. Meyer, Ber. Akad. Wien **122** IIa, 1281 (1913).
1424) G. Jäger, Ber. Akad. Wien **124** IIa, 287 (1915).
1425) A. Imhof, Z. phys. Chem. **91**, 124, 431 (1916).
1426) S. Valentiner, „Festschrift der Preuß. Bergakademie Klausthal" S. 414 (1925).
1427) G. Tammann, Z. anorg. Chem. **158**, 17 (1926).
1428) S. Valentiner, Z. Phys. **42**, 253 (1927).

6. Löslichkeit in wässrigen Salzlösungen.

1429) M. Kofler, Phys. Z. **9**, 6 (1908).
Kofler Nr. 1418.

7. Löslichkeit in kolloidalen Lösungen.

1430) E. Ebler, M. Fellner, Ber. Dt. Chem. Ges. **44**, 2332 (1911); Z. anorg. Chem. **73**, 1 (1911).

Löslichkeit in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Rausch v. Traubenberg Nr. 1411; Ramstedt Nr. 1416; Hoffmann Nr. 1413.
1431) A. Sieverts, E. Bergner, Ber. Dt. Chem. Ges. **45**, 2576 (1911).
1432) A. Lurié, Diss. Grenoble 1910; „Tables annuelles des constantes" Bd. II, S. 401 (1911).
1433) G. Hofbauer, Ber. Akad. Wien **123** IIa, 2001 (1914).
v. Antropoff Nr. 1408; Szeparowicz Nr. 1419.
1434) H. Mache, E. Suess, Ber. Akad. Wien **121** IIa, 171 (1912).
1435) C. Ramsauer, H. Holthusen, Ber. Akad. Heidelb. Nr. 2 (1913).
1436) G. Cauquil, J. Chim. phys. **24**, 53 (1927).
1436a) F. Garelli, Atti Accad. Linc. Rend. [6] **2**, 120 (1926).
Regnard, Schloesing Nr. 632e; Pictet, Scherrer, Helfer, Nr. 632e; Hackspill, Rollet, Nicloux Nr. 632f; Hackspill, Rollet Nr. 632g.

1437) R. Swinne, Z. phys. Chem. **84**, 348 (1913).
1438) A. Schultze, Z. phys. Chem. **95**, 257 (1920).
Meyer Nr. 1423; Jäger Nr. 1424.

9. Adsorption.

Adsorption an Kohle.

1. Inaktive Edelgase.

1439) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **74**, 122 (1904); Ann. Chim. Phys. [8] **3**, 5 (1904).
1440) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **74**, 127 (1904); Ann. Chim. Phys. [8] **3**, 12 (1904).
1441) J. Dewar, Compt. rend. **139**, 261 (1904).
1442) J. Dewar, Compt. rend. **139**, 421 (1904).
1443) J. Dewar, Proc. Roy. Inst. **18**, 127 (1905); Chem. News **94**, 173, 185 (1906).
1444) J. Dewar, Proc. Roy. Inst. **18**, 433, 747 (1906); Chem. News **97**, 4, 16 (1908).
1445) J. M. Homfray, Proc. Roy. Soc. [A] **84**, 99 (1910); Z. phys. Chem. **74**, 129, 687 (1910).
1446) W. Hempel, G. Vater, Z. Elektrochem. **18**, 724 (1912).
1447) G. Claude, Compt. rend. **158**, 861 (1914).
Leduc Nr. 1192; Watson Nr. 1187.
1448) S. Dushman, „Hochvakuumtechnik" S. 155 ff. Verl. Springer, Berlin 1926.

2. Emanationen.

1449) E. Rutherford, Nature 74, 634 (1906).
1450) L. Bunzl, Ber. Akad. Wien 115 IIa, 21 (1906).
1451) E. Rutherford, Proc. Soc. Manchester 53, 38 (1908); Chem. News 99, 76 (1909).
1452) E. Henriot, Radium 5, 41 (1908).
1453) R. W. Boyle, Phil. Mag. [6] 17, 374 (1909).
1454) J. Satterly, Phil. Mag. [6] 20, 778 (1910).
1455) R. W. Boyle, Radium 7, 200 (1910); Proc. Roy. Soc. Canada 3 III, 75 (1909).
v. Hevesy Nr. 1421.
1456) R. Wachsmuth, M. Seddig, Elster-Geitel-Festschrift S. 479 (1915).
1457) W. Mohr, Ann. Phys. [4] 51, 549 (1916).
1458) H. E. Roth, Diss. Frankfurt a. M. (1919).
Olujič Nr. 93.

Adsorption an anderen Stoffen mit großer Oberfläche.

1459) R. Seeliger, K. Lapkamp, Phys. Z. 22, 563 (1921).
Baxter, Starkweather Nr. 1190, 1190a.
1460) P. Curie, J. Danne, Compt. rend. 136, 364 (1903).
Ebler, Fellner Nr. 1430; Bunzl Nr. 1450; Laborde Nr. 1464, 1465.

Adsorption an glatten Oberflächen.

1. Inaktive Edelgase.

1461) I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 40, 1361 (1918).

2. Emanationen.

Rutherford, Soddy Nr. 67; Himstedt Nr. 161; Curie, Danne Nr. 1460; Bunzl Nr. 1450.
1462) E. Goldstein, Verh. Dt. Phys. Ges. [2] 5, 392 (1903).
1463) S. Kinoshita, Phil. Mag. [6] 16, 121 (1908).
Henriot Nr. 1452.
1464) A. Laborde, Compt. rend. 148, 1592 (1909); Radium 6, 289 (1909).
1465) A. Laborde, Radium 7, 294 (1910).
1466) R. W. Boyle, Phil. Mag. [6] 20, 955 (1910).
1467) A. Fleck, Phil. Mag. [6] 29, 337 (1914).
1468) S. Loria, Ber. Akad. Wien 124 IIa, 829 (1915).

Sachregister.